

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**MODELO MATEMÁTICO PARA COMBUSTÃO DE CARVÃO
PULVERIZADO E SUA INTERAÇÃO COM ÁGUA**

Tese submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

para a obtenção do grau de

DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

VALDECI JOSÉ COSTA

Florianópolis, outubro de 2002.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

MODELO MATEMÁTICO PARA COMBUSTÃO DE CARVÃO
PULVERIZADO E SUA INTERAÇÃO COM ÁGUA

VALDECI JOSÉ COSTA

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de

DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA

sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Dr. Clovis R. Maliska, Ph.D., – Orientador

Prof. Dr. Viktor G. Krioukov, Ph.D., – Co-orientador

Prof. Dr. José A. Bellini da Cunha Neto, Dr. Ing.,– Coord. do Curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Clovis R. Maliska, Ph.D.

Prof. Dr. Carlos A. Gurgel Veras, Ph.D.

Prof. Dr. Viktor G. Krioukov, Ph.D.

Prof. Dr. Humberto Jorge José, Ph.D.

Prof. Dr. Narciso A. Ramos Arroyo, Dr. Ing.

Prof. Dr. Mário Niwa, Ph.D.

“O homem é o que ele acredita”

Anton Chekhov

**Dedicado a minha esposa Karen,
aos meus filhos Carla e Júnior,
e a memória de meu pai
Fortunato Alves Costa.**

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a graça de concluir este trabalho.

Ao meu orientador Clóvis Raimundo Maliska, Ph.D., pelo grande apoio dedicado nos momentos mais necessários.

Ao meu co-orientador Dr. Viktor Georgevich Krioukov, meu mestre e companheiro de todas as horas, meu muito obrigado por todos os seus ensinamentos.

À minha família que soube compreender a minha ausência e aguardou persistentemente por este momento.

Aos meus amigos do SINMEC, especialmente Jonas, Emilio e o Jefferson pelo companheirismo.

Aos demais amigos que sempre me incentivaram em todos os momentos.

Aos meus alunos que souberam compreender os momentos difíceis pelos quais passei.

À UNIPLAC, Prefeitura do Município de Lages e CAPES/PICDT pelo incentivo financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiii
SIMBOLOGIA	xiv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Escopo do trabalho	24
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
CAPÍTULO 3 – FORMULAÇÃO DO PROBLEMA.....	38
CAPÍTULO 4 – MODELOS MATEMÁTICOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	44
4.1 Modelo de Mussarra <i>et al.</i> (1986).....	44
4.2 Modelo de Veras <i>et al.</i> (1996)	46
4.3 Modelo Saastamoinen <i>et al.</i> (1993)	49
4.4 Modelo de Tang e Ohtake (1988).....	54
CAPÍTULO 5 – MODELO MATEMÁTICO	58
5.1 Equação de conservação das espécies	58
5.2 Equação para a secagem da partícula de carvão	63
5.3 Equação da produção de matéria volátil.....	63
5.4 Equação do consumo (queima) de carbono	64
5.5 Equação da formação de cinzas	67
5.6 Equação da energia para a partícula de carvão	67
5.7 Equação da energia para o gás	69
5.8 Equação de conservação da massa para toda a mistura	69
5.9 Equação de conservação da energia para todo o escoamento.....	70
5.10 Equação da razão de formação de CO para CO_2	71
5.11 Equação hipotética da variação da massa específica do carbono na partícula de carvão.....	71
5.12 Equação de transferência de massa das gotas de água	72
5.13 Equação de transferência de calor para as gotas de água	73
5.14 Reações de “troca de massa”	75

5.14.1 Reações de troca de massa que descrevem a secagem da partícula, liberando água para o meio ambiente	75
5.14.2 Reações de troca de massa que imitam a injeção de água no meio reagente	76
5.14.3 Reações de troca de massa para a matéria volátil	77
5.14.4 Reações de troca de massa e suas constantes de velocidade para a combustão do carbono na superfície da partícula	78
5.14.5 Reações de troca de massa que descrevem a formação das cinzas	81
5.15 Calcinação	83
5.16 Sulfatação	85
CAPÍTULO 6 – MÉTODO NUMÉRICO	89
6.1 Composição do jacobiano	92
6.2 Algoritmo computacional	99
6.3 Estrutura do código	103
CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	104
7.1 Validação do modelo	106
7.2 Descrição geral do mecanismo de combustão e o papel do mecanismo de reação	114
7.3 Influência do diâmetro das partículas de carvão	120
7.4 Umidade no interior da partícula	130
7.5 Captura de SO_2 : influência da vazão de água sob forma de gotas	142
7.6 Captura de SO_2 : influência do ponto de injeção de gotas	145
7.7 Captura de SO_2 : influência da área BET da pedra calcária	155
7.8 Captura de SO_2 : influência da fração molar de pedra calcária	157
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES	159
8.1 Contribuições referentes ao modelo	159
8.2 Contribuições referentes à física do processo	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164
APÊNDICE A	172
APÊNDICE B	183

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Combustor de leito fluidizado circulante	21
Figura 02 – Esquema da partícula de carvão e alguns dos processos que ocorrem em sua superfície e redondezas	22
Figura 03 – Calcinação e sulfatação de uma partícula de $CaCO_3$	31
Figura 04 – Diagrama de energia e perfil de espécies	33
Figura 05 – Esquema do combustor de leito fluidizado	39
Figura 06 – Esquema da partícula e estrutura da “camada limite”	40
Figura 07 – Esquema do movimento do reator não estacionário no canal.....	58
Figura 08 – Estrutura básica do programa	103
Figura 09 – Comparação dos resultados preditos pelo modelo para o consumo global de massa com resultados numéricos de Veras <i>et al.</i> (1999) e experimentais de Jost (1984) a uma temperatura de 1410 K.....	106
Figura 10 – Comparação dos resultados preditos pelo modelo para o consumo global de massa com resultados numéricos de Veras <i>et al.</i> (1999) e experimentais de Jost (1984) a uma temperatura de 1900 K.....	107
Figura 11 – Comparação dos valores obtidos pelo modelo para temperatura superficial da partícula com resultados também numéricos de Veras <i>et al.</i> (1999) e Mussarra <i>et al.</i> (1986).....	107
Figura 12 – Comparação da extensão da calcinação obtida pelo modelo com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu <i>et al.</i> (1994)	108
Figura 13 – Comparação da extensão da sulfatação obtida pelo modelo para pedra calcária com 45 μm de diâmetro com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu <i>et al.</i> (1994).....	109
Figura 14 – Comparação dos resultados obtidos pelo modelo para a conversão de Ca para $CaSO_4$ com resultados numéricos de Borgwardt e Bruce (1986) e experimentais de Stouffer e Yoon (1989) para área BET 4 m^2/g	109
Figura 15 – Comparação dos resultados obtidos pelo modelo para a conversão de Ca para $CaSO_4$ com resultados numéricos de Borgwardt e Bruce (1986) e experimentais de Stouffer e Yoon (1989) para área BET 13,4 m^2/g	111

Figura 16 – Comparação entre a temperatura do gás e partícula com resultados experimentais de Peck <i>et al.</i> (1990).....	111
Figura 17 – Comparação das concentrações de NO e N_2 obtidas pelo modelo com resultados numéricos e experimentais de Peck <i>et al.</i> (1990)	112
Figura 18 – Comparação das concentrações de CO e CO_2 obtidas pelo modelo com resultados numéricos e experimentais de Peck <i>et al.</i> (1990)	113
Figura 19 – Consumo normalizado de massa de carbono, cinza e voláteis, sem umidade e temperaturas do gás e partículas utilizando o mecanismo Mech_500	115
Figura 20 – Comparação do consumo de massa de carbono e voláteis entre os mecanismos Mech_500 e Mech_150	116
Figura 21 – Temperatura da partícula e velocidade do escoamento obtida com os mecanismos Mech_500 e Mech_150	117
Figura 22 – Evolução das concentrações de CH_4 e SO_3 pelos dois mecanismos no decorrer do canal.....	118
Figura 23 – Evolução das concentrações de H_2S e SO_2 pelos dois mecanismos de reação	119
Figura 24 – Evolução da concentração de H_2 pelos dois mecanismos	119
Figura 25 – Variação da temperatura das partículas de carvão tipo 1 para vários diâmetros	121
Figura 26 – Variação da temperatura do gás para vários diâmetros do carvão tipo 1	122
Figura 27 – Consumo normalizado de voláteis e carbono das partículas de carvão tipo 1 para vários diâmetros.....	123
Figura 28 – Consumo global de massa para vários diâmetros da carvão tipo 1	123
Figura 29 – Evolução da concentração de CH_4 para o carvão tipo 1 e vários diâmetros ao longo do canal	124
Figura 30 – Perfis de concentração de CO ao longo do canal para vários diâmetros de partícula do carvão tipo 1	124
Figura 31 – Concentrações de SO_2 ao longo do canal para vários diâmetros de partícula de carvão do tipo 1	126
Figura 32 – Concentrações de H_2SO ao longo do canal para vários diâmetros de partícula de carvão do tipo 1	126

Figura 33 - Concentrações de H_2S ao longo do canal para vários diâmetros de partícula de carvão do tipo 1	127
Figura 34 – Picos de temperatura do gás e partículas obtidos para vários diâmetros do carvão tipo 1 e tipo 2.....	128
Figura 35 – Concentrações de CO e NO ao longo do canal. Comparação entre os dois tipos de carvão para partículas de 100 μm	129
Figura 36 – Concentrações de SO_2 e H_2SO ao longo do canal. Comparação entre os dois tipos de carvão para partículas de 100 μm	129
Figura 37 – Evolução de T_p para vários níveis de umidade no carvão tipo 1	131
Figura 38 – Comportamento de T_g para vários teores de umidade do carvão tipo 1	132
Figura 39 – Consumo normalizado de massa para vários teores de umidade, onde G_v =voláteis e G_c =carbono	132
Figura 40 – Comparação da evolução das concentrações molares de H_2O e CO sendo a umidade liberada juntamente com a matéria volátil ou com uma equação para a secagem.....	134
Figura 41 – Consumo global normalizado de massa das partículas de carvão, segundo o teor de umidade.....	134
Figura 42 – Variação da massa específica ao longo do canal para diferentes níveis de umidade e carvão do tipo 1	135
Figura 43 – Concentrações de SO_2 ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 1	136
Figura 44 – Concentrações de H_2SO ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 1	136
Figura 45 – Concentrações molares de NO ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 1	137
Figura 46 – Concentração molar de CO ao longo do canal para vários teores de umidade do carvão tipo 1	138
Figura 47 – Perfis de concentração da água ao longo do canal segundo o teor de umidade do carvão tipo 1	138
Figura 48 – Temperatura do gás ao final do canal e pico de temperatura da partícula para os dois tipos de carvão com a umidade.....	139
Figura 49 – Comparação da concentração molar ao final do canal de NO e CO entre os carvões do tipo 1 e tipo 2	140

Figura 50 – Comparação da concentração molar ao final do canal de SO_2 e H_2SO entre os carvões do tipo 1 e tipo 2	141
Figura 51 – Evolução da temperatura final do gás com o incremento da relação \bar{G}_a/\bar{G}_c para o carvão tipo 1 e injeção a 2 m	143
Figura 52 – Variação da concentração final de SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ de acordo com \bar{G}_a/\bar{G}_c para o carvão tipo 1 e injeção a 2 m	143
Figura 53 – Nível final de temperatura com o incremento do consumo de gotas para o carvão tipo 2 e injeção a 2 m	144
Figura 54 – Variação da concentração final de SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ de acordo com \bar{G}_a/\bar{G}_c para o carvão tipo 2 e injeção a 2 m	144
Figura 55 – Consumo de carbono normalizado e perfis de temperatura ao longo do canal para diferentes pontos de injeção e carvão do tipo 1	146
Figura 56 – Taxa de captura de S no decorrer do canal para diversos pontos de injeção e carvão tipo 1	147
Figura 57 – Concentrações molares de SO_2 ao longo do canal para diversos pontos de injeção e carvão do tipo 1	148
Figura 58 – Concentrações molares de H_2SO ao longo do canal para diversos pontos de injeção e carvão do tipo 1	148
Figura 59 – Concentração molar máxima de SO_2 e concentração molar ao final do canal de SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ para vários pontos de injeção e carvão tipo 1	149
Figura 60 – Concentração molar de CO ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 1	150
Figura 61 – Concentração molar de NO ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 1	151
Figura 62 – Concentração molar de H_2 ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 1	152
Figura 63 – Taxa de captura de S no decorrer do canal para diversos pontos de injeção e carvão tipo 2 em base seca	153
Figura 64 – Concentração molar máxima de SO_2 , concentração molar de SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ e temperatura gasosa ao final do canal para o carvão tipo 2 em base úmida	154

Figura 65 – Taxa de captura de enxofre em base seca de acordo com a área BET da pedra calcária para o carvão de tipo 1	156
Figura 66 – Taxa de captura de enxofre em base seca de acordo com a área BET da pedra calcária para o carvão de tipo 2 e injeção a 1,8 m	156
Figura 67 – Taxa de captura de enxofre em base seca para várias frações molares de pedra calcária ao longo do canal para o carvão tipo 1	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Reações heterogêneas e seus coeficientes A , n e E utilizadas no modelo de Tang e Ohtake (1988)	56
Tabela 02 - Constantes A_k e E_k para a equação do consumo de carbono para 4 níveis de pressão (Monson <i>et al.</i> , 1995)	67
Tabela 03 – Equações do modelo e as incógnitas a serem calculadas em cada equação	90
Tabela 04 – Composição do jacobiano	92
Tabela 05 – Composição do arquivo INDVALG.dat	101
Tabela 06 – Bloco de composição do arquivo INDVALC.dat	102
Tabela 07 – Sumário das propriedades dos carvões utilizados nos testes	104
Tabela 08 – Espécies consideradas no mecanismo de reações	105

SIMBOLOGIA

A	Área [m^2], fator de frequência [s^{-1}]
A_p^C	Superfície ocupada pelo carbono em uma partícula [m^2]
C	Concentração [gmol cm^{-3}]
C_p	Calor específico [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
C_S	Calor específico do sólido [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
d_p	Diâmetro da partícula [m]
D	Difusividade [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
$D_{ef H_2O,g}$	Difusividade efetiva da água em relação ao gás [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
E	Energia de activação [J kmol^{-1}]
G_{air}	Vazão mássica de ar por unidade de área [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
G_p	Consumo de partículas por unidade de área [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
G_Σ	Consumo total por unidade de área [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
\bar{G}_a	Consumo relativo de água
\bar{G}_C	Consumo relativo de carbono
\bar{G}_R	Consumo relativo de resíduos
\bar{G}_V	Consumo relativo de voláteis
h	Entalpia específica [J kg^{-1}], passo de integração [m]
\bar{h}	Coefficiente equivalente de transferência de calor [$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$]
h_f	Entalpia do gás que abandona a partícula [J kg^{-1}];
h_{ap}	Valor da entalpia utilizada no cálculo da linearização da entalpia [J kg^{-1}]
$H_{\hat{a}}$	Entalpia do escoamento (constante) [$\text{J kg}^{-1} \text{m}^{-2}$]
DH	Calor de formação [J kg^{-1}]
H_V, L_V	Calor latente de vaporização [J kg^{-1}]
k_j	Constante de velocidade da reação “ j ” (equação de Arrhenius)
k	Condutividade térmica [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
l	Calor de combustão (Pirólise) [J kg^{-1}]
m	Massa [kg]
m_i	Massa do componente i [kg]

m_a	Massa de água presente na partícula de carvão [kg]
m_C	Massa de carbono presente na partícula de carvão [kg]
m_R	Massa de resíduo presente na partícula de carvão [kg]
m_V	Massa de voláteis presente na partícula de carvão [kg]
n_i	Número de moles do componente i
N	Número total de moles da mistura
N_{it}	Número de iterações
N_p	Número de partículas por unidade de volume [m^{-3}]
Nu	Número de Nusselt
P	Pressão [Pa]
q''	Fluxo de calor [W m^{-2}]
r_p	Raio da partícula [m]
r_i	Fração molar da espécie “ i ”
R_g	Constante do gás “ i ” [$\text{cal gmol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
R_u	Constante universal dos gases [$\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$, $\text{cal gmol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
S	Entropia [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$], área BET da pedra calcária [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
\dot{S}	Velocidade de consumo do carbono por área [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
T_{ap}	Temperatura de apoio utilizada no cálculo da linearização da entalpia
T_f	Temperatura do filme
T_{gota}	Temperatura da gota
u	Velocidade na direção x [m s^{-1}]
U_m	Umidade [%]
v	Velocidade na direção y [m s^{-1}]
V	Volume [m^3]
W	Velocidade do escoamento [m s^{-1}]
x	Posição no decorrer do canal [m]
\bar{x}	Grandeza média
Y	Fração de massa
Z_{inj}	Ponto de injeção de gotas [m]

Símbolos gregos

a_{ox}	Coeficiente de excesso de oxidante
\bar{d}	Espessura da camada limite [igual $d_p/2$]
λ	Condutividade térmica [$W\ m^{-1}\ K^{-1}$]
e	Emissividade
j	Razão de formação de CO to CO_2 durante a queima do carbono
m	Massa molecular da espécie “ i ” [$kg\ kmol^{-1}$]
\bar{m}_g	Massa molecular média da fase gasosa [$kg\ kmol^{-1}$]
r	Massa específica [$kg\ m^{-3}$]
s	Constante de Stefan – Boltzmann [$W\ m^{-2}\ K^{-4}$]
$\Omega_i^{1,1}$	Integral de colisão para a espécie “ i ” para difusividade
$\Omega_i^{2,2}$	Integral de colisão para a espécie “ i ” para viscosidade do gás
$S_{H_2O,g}$	Parâmetro potencial de Lennard-Jones da água em relação ao gás [Å]
$(e/k)_{H_2O,g}$	Parâmetro potencial de Lennard-Jones da água em relação ao gás [K]
h	Viscosidade [$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$]

Subscritos e Sobrescritos

a	Água
C	Relativo ao carbono
cal	Relativo à pedra calcária
ef	Efetivo
f	Final, relativo à chama, relativo ao filme
g	Relativo ao gás
$o, 0$	inicial
ox	Relativo ao oxidante
p	Relativo à partícula
R	Relativo às cinzas
s	Constituinte da partícula
sat	Saturado
V	Relativo aos voláteis
w	Parede

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático para combustão de carvão pulverizado que considera os principais fenômenos envolvidos na queima de partículas sólidas. Foram resolvidas numericamente equações para: conservação das espécies; energia do gás, das partículas e de todo o escoamento; devolatilização, formação de cinzas; queima do carbono; secagem da partícula e ainda conservação da massa. Também foram resolvidas equações para transferência de calor e massa de pequenas gotas de água injetadas em algum ponto do canal. Um método implícito aplicável a sistemas com alto grau de rigidez foi empregado. A variação na massa específica foi considerada mediante a utilização de uma equação empírica. A transferência de massa de uma fase para outra foi simulada mediante o uso de reações de “troca de massa”. Este procedimento tornou o código independente no número de reações e espécies consideradas, bem como das composições do combustível e oxidante. Um mecanismo de reações composto por 500 reações e 88 espécies foi estabelecido e sua influência no processo foi avaliada. A calcinação e a sulfatação foram acopladas ao modelo de combustão, podendo ser avaliadas de maneira simultânea aos demais parâmetros. A interligação entre estes fenômenos pôde então ser estudada. A validação do modelo foi efetuada via comparação com resultados numéricos e experimentais publicados por outros autores, obtendo-se sempre boas concordâncias. A influência da umidade contida nas partículas de carvão também foi analisada. Sua presença favorece a sobreposição entre a devolatilização e a região de combustão heterogênea. As emissões de SO_2 , CO e NO são drasticamente reduzidas com o incremento da umidade na partícula de carvão, mas a concentração de H_2SO é ampliada. O diâmetro das partículas de carvão foi variado e alguns resultados puderam ser estabelecidos. O modelo detectou a presença de grandes quantidades da espécie H_2SO , fato ainda não relatado na literatura pesquisada. Temperaturas ideais para sulfatação foram obtidas via injeção de gotas de água à temperatura de 300 K. Equações apropriadas de transferência de calor e massa das gotas foram anexadas ao modelo. Modificando-se a quantidade de água injetada, foi determinada uma relação \bar{G}_a/\bar{G}_c (consumo de água/consumo de carvão) ideal para a sulfatação. Não um ponto, mas sim uma região ideal para injeção de gotas foi estabelecida. À medida que o ponto de injeção é deslocado para frente no interior do canal, o percentual de captura de SO_2 é favorecido. A taxa de captura é incrementada com o aumento da área BET da pedra calcária e de sua fração molar. Contudo, para um dado conjunto de parâmetros existe um limite superior no percentual de captura proporcionado pela temperatura do meio, e conseqüente tendência ao equilíbrio químico.

ABSTRACT

In this work a mathematical model for pulverized coal combustion, which considers the main physical phenomena in burning solid particles, was developed. The model solves the equations for: species conservation; energy of the gas, particles and of the bulk flow; devolatilization, ashes formation; burning of carbon and particle drying. It was also solved the heat and mass transfer problems of small water drops injected in any point of the channel. Implicit method was used in order to cope with the stiffness of the linear system. The change in density was considered using an empiric equation, while the mass transfer between phases was simulated by use of mass exchanging reactions. This procedure rendered to the model to be independent of the number of reactions and species considered, as well as of the fuel and oxidizer composition. A mechanism composed by 500 reactions and 88 species was considered and its influence in the process was evaluated. The calcination and sulfation were coupled to the combustion model, and can be evaluated simultaneously with the other parameters. With this model the interaction between these phenomena could be analyzed. The model validation was realized through comparison with numerical and experimental data available in the literature. Good agreement was found in almost all situations. The influence of the moisture contained in the coal particles was also analyzed. Its occurrence favors the overlapping between devolatilization and heterogeneous combustion. The SO_2 , CO and NO emissions are considerably decreased with the increase of the moisture content of the coal particle, but the H_2SO_4 concentration is increased. The model detected the presence of large amounts of the H_2SO_4 , finding still not reported in the available literature. Ideal temperatures for sulfation were obtained through water drops injection in the gaseous ambient at 300 K. Analyzing the amount of water injected, it was found an ideal relationship $\overline{G}_a/\overline{G}_c$ (water consumption/coal consumption) for sulfation. It was also found an ideal region for the drop injection. Moving the injection point forward inside the channel helps the capture of SO_2 . The capture rate is increased with the increase of the BET surface area of limestone and of its molar fraction. However, for a given set of parameters, there exist an upper limit in the capture provided by the ambient temperature with tendency to the chemical equilibrium.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Um dos parâmetros de medida do desenvolvimento de um país, o consumo energético mundial cresceu exponencialmente nas últimas décadas, pois é fonte de riqueza, serviços e bem estar da população. No entanto, com a finitude das fontes não-renováveis de energia e a incapacidade das fontes renováveis em suprir a demanda (Theis, 1996), destaca-se a importância da sustentabilidade dos atuais níveis de consumo.

Graças a isto, delinea-se uma recente tendência mundial na produção e utilização do carvão mineral como combustível (Longwell *et al*, 1995, Beér, 1988). Paralelamente, incrementam-se também as sanções ambientais relativas às emissões industriais e, desta forma, o foco da pesquisa de carvão tem sido direcionada ao entendimento do seu intrincado processo de combustão e redução da emissão dos poluentes maléficos à saúde humana. Pode-se afirmar, portanto, que o carvão é hoje um tópico de interesse universal (Tascón, 2000).

Assim, neste momento, ênfase é dada a concepção de modelos matemáticos que descrevam por completo o fenômeno, bem como possibilitem a simulação computacional de todo o processo. Sem dúvida o objetivo básico que norteia toda pesquisa nesta área é a simulação dos processos transientes que ocorrem durante a combustão e estabeleçam correspondência entre as simulações e o fenômeno físico de forma real e completa. De fato, vários modelos são encontrados na literatura. Entretanto, devido à complexidade do fenômeno em si, às dificuldades computacionais e à restrição dos métodos numéricos aplicados à solução deste tipo de problema, é aparente que modelos mais eficazes e completos precisam ser idealizados com o intuito de se obter resultados cada vez mais próximos da realidade.

Williams *et al* (2001) considera a modelagem computacional e a formação de bases de dados de vital importância ao entendimento da combustão do carvão e que as pesquisas na área têm alcançado um razoável grau de maturidade, tanto que seu impacto nas aplicações industriais já é notável.

Historicamente, o carvão tem sido objeto de rejeição e críticas das mais variadas por parte dos órgãos de defesa ambiental motivadas pela grande quantidade de detritos, fuligem e gases tóxicos emitidos durante a sua queima. Mas com o passar do tempo, surgiram os Combustores de Leito Fluidizado, que utilizam carvão pulverizado como combustível, e que vieram, depois de inúmeras pesquisas, resolver grande parte dos problemas citados, tendo a

capacidade de reter parcialmente os derivados de SO_x e NO_x , os precursores da chuva ácida, e ainda reduzir os processos de sinterização, aglomeração e adesão a superfícies (Milioli, 1996).

Atualmente o combustor de leito fluidizado circulante (Nack *et al*, 1988), mostrado na Fig. 1, é um dos dispositivos mais utilizados na queima de carvão. Ele é constituído de um leito altamente fluidizado de partículas, formado de pedra calcária e cinza, o qual é sobreposto a um leito denso de partículas de pedra calcária e partículas de carvão. O leito denso permanece no fundo do combustor enquanto as partículas do leito fluidizado circulam pelo combustor, ciclone primário e trocador externo de calor.

O leito denso proporciona uma excelente mistura entre o combustível, pedra calcária e o material circulante. Ele opera com uma velocidade de até 11 m/s , a qual reduz o tamanho do combustor, e minimiza o número de pontos de alimentação. O tempo de residência das partículas finas é incrementado pela interação com as partículas do leito denso. Isto é especialmente importante para o combustível e para os constituintes de pedra calcária, os quais estão reagindo sob condições controladas no combustor.

A temperatura do combustor é controlada pelo retorno dos sólidos resfriados vindos do trocador de calor. Uma vez que a reação de captura do enxofre é otimizada entre 1100 e 1600 K , a velocidade de arraste dos sólidos surge devido ao transporte convectivo proporcionado pelo gradiente de temperatura entre o combustor e o trocador de calor.

Os sólidos arrastados são queimados no combustor, separados no ciclone primário e resfriados no trocador de calor. O ciclone primário é uma unidade convencional de alta eficiência, ou seja, da ordem de 99 % para partículas maiores do que 20 μm . O fluxo gasoso e as partículas não capturadas são resfriados no trocador de calor.

Um dispositivo final para remover as partículas restantes, tal como um filtro ou um precipitador eletrostático, é necessário para controlar a emissão de partículas. Os sólidos capturados no ciclone primário entram na câmara de reciclagem do trocador de calor, de onde eles podem retornar diretamente ao combustor ou podem extravasar pela fluidização e chegar à câmara do trocador de calor propriamente dita.

O calor reciclado no trocador de calor proporciona uma maneira de incrementar o arraste do leito fluidizado, independente da temperatura do combustor. Isto é útil para o reinício, ignição ou quando a queima é dificultada por determinados tipos de constituintes do combustível.

Os sólidos que passam pelo trocador de calor são resfriados pela transmissão de calor ao vaporizador ou aquecimento de outros fluidos.

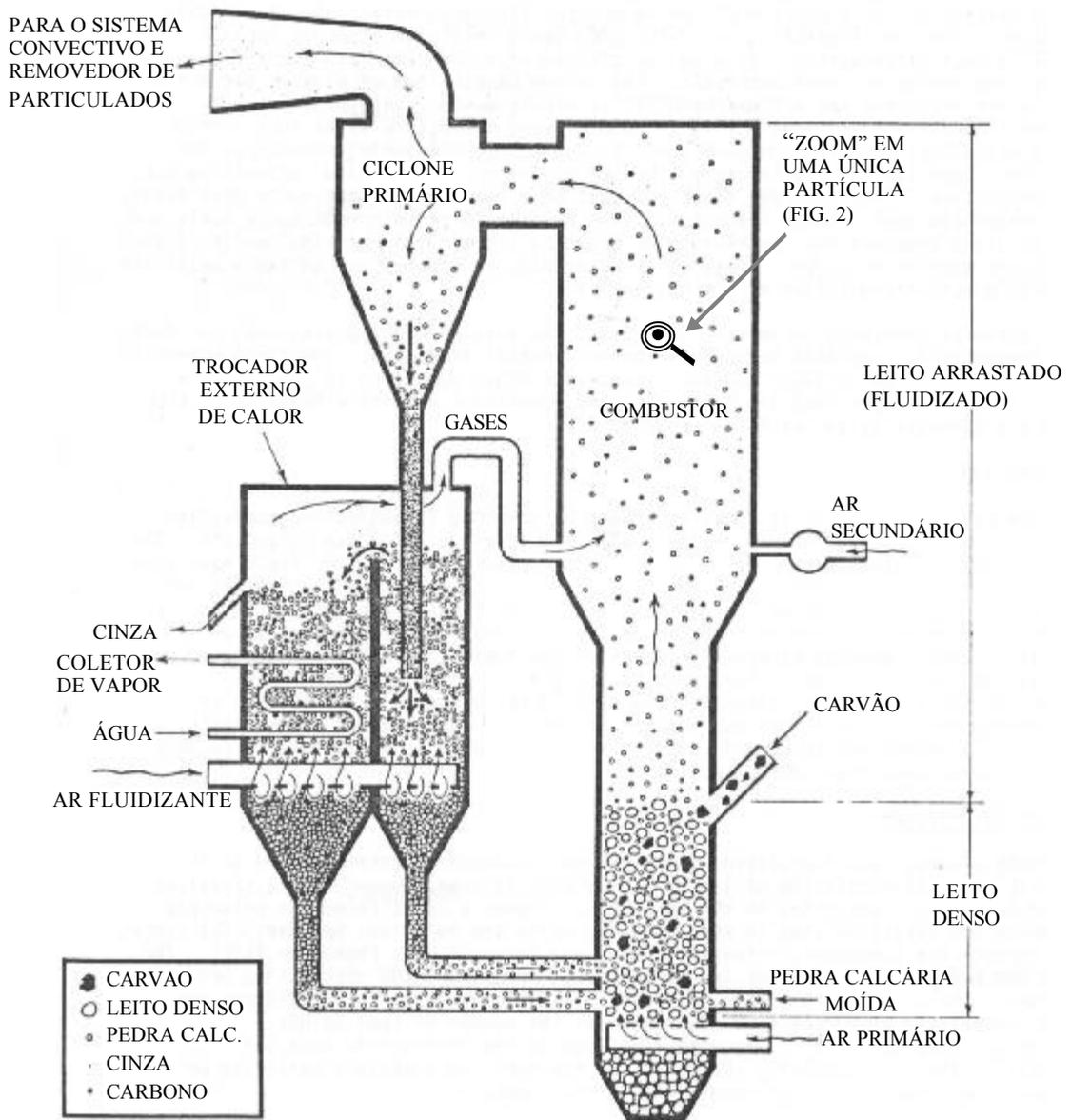


Figura 1: Combustor de Leito Fluidizado Circulante (Nack *et al*, 1988).

Este arranjo separa a combustão da operação de transferência de calor e assim cada um pode ser otimizado separadamente. Isto é também benéfico, pois reduz a emissão de NO_x para baixos níveis. Configurada a fase de combustão, uma fração estequiométrica de ar é necessária, a qual é introduzida no leito denso depois de um balanço feito para se determinar a quantidade de ar secundário que é introduzida acima do leito denso.

Com a separação dos dispositivos de combustão e transferência de calor, ocorre uma remoção dos tubos de troca de calor do ambiente do combustor, melhorando assim a eficiência deste último.

Com o intuito de melhor compreender a complexa rede de processos que ocorrem na combustão de carvão pulverizado, considere-se o “zoom” efetuado na Fig. 1, mostrado na Fig. 2. Nela expõe-se um esquema de uma única partícula de carvão em processo de combustão, onde são citados alguns dos principais processos físico-químicos envolvidos.

Ela mostra que, pela troca de calor entre o gás e a partícula, ocorre, por exemplo, secagem, formação de voláteis e resíduos, ocorrendo, também, variação da temperatura e conseqüente variação na massa específica. E, pela presença do oxidante na sua superfície, tomam lugar as reações heterogêneas, originando CO e CO_2 . Já no seu exterior, ocorre a queima dos combustíveis voláteis por intermédio de reações homogêneas.

O regime de queima é determinado pelo tamanho da partícula. O controle cinético é observado para partículas menores do que 2 mm , com a taxa de difusão do oxigênio na superfície excedendo a taxa de reação química. O controle difusivo é esperado para partículas maiores do que 3 mm (Khraisha e Dugwell, 1992).

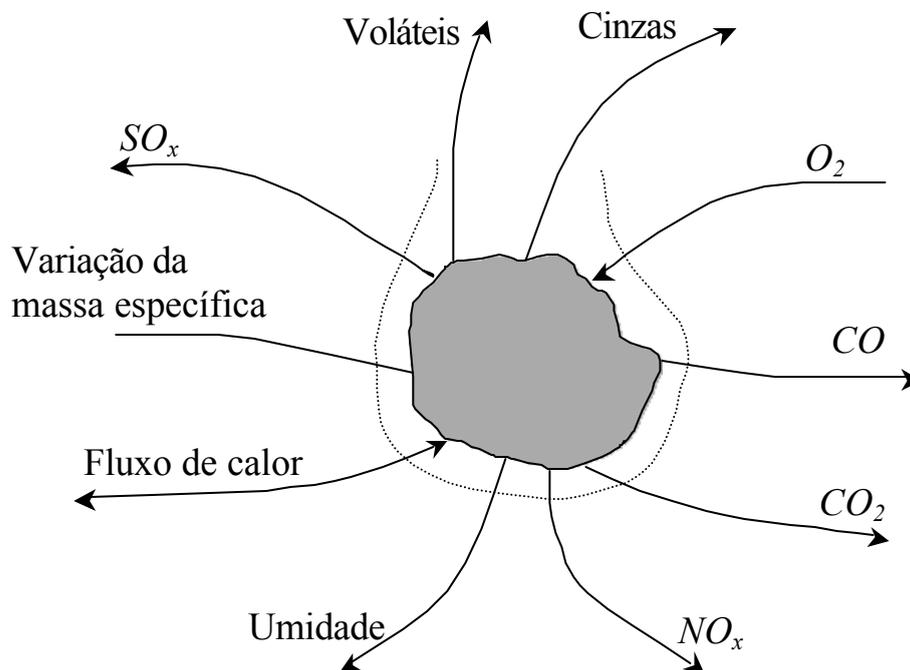


Figura 2: Esquema da partícula de carvão e alguns dos processos que ocorrem em sua superfície e vizinhanças.

Um combustor é basicamente dividido em três regiões: o leito fluidizado propriamente dito, a região onde ocorre a queima das partículas chamada “freeboard” e o trocador de calor. Este trabalho analisa a região onde ocorre a queima das partículas, isto é, da parte do leito que é arrastada pelo escoamento. Uma simulação numérica para esta região exhibe inúmeras dificuldades, devido à complexidade do processo de combustão; da composição do meio reagente: ar, partículas de carvão, partículas de pedra calcária e água. Da grande diversidade da composição do combustível a qual varia de região para região e é composta basicamente pela matéria volátil, carbono e resíduos. Da formação (liberação) dos voláteis na fase de aquecimento e no início da combustão.

Ocorre também que o aquecimento da partícula não é uniforme, que as partículas são porosas, apresentam diâmetros variados e na maioria das vezes não são totalmente esféricas. Tem-se ainda um complicado mecanismo de reações que ocorrem na fase sólida e na fase gasosa. Gás e partículas têm velocidades diferentes no início do processo, e dependendo do tipo de carvão, na fase de aquecimento a partícula sofre um processo de inchamento, variando de maneira considerável sua massa específica. Ocorrem também trocas de calor por radiação, convecção e condução entre gás, partículas e paredes do combustor. Pode-se citar ainda como fatos importantes a influência da concentração de oxidante na velocidade de combustão; a produção de CO e CO_2 na superfície da partícula como função da temperatura; velocidades diferentes de devolatilização e queima do carbono; as interações entre as partículas; simultaneidade entre a devolatilização e a combustão do coque; entre outros fenômenos.

Sendo assim, tem-se como objetivo principal deste trabalho construir um modelo matemático para combustão de carvão pulverizado para simular de uma maneira mais completa este fenômeno, e que, por conseguinte, deverá envolver, por exemplo, os fenômenos já citados anteriormente, e ainda uma certa diversificação na composição das partículas de carvão; variação no tamanho das partículas; a umidade em seu interior; a variação na sua massa específica durante a fase de aquecimento e combustão; a injeção de água fria no meio reagente, com o intuito de reduzir a temperatura dos gases pós-combustão; a calcinação e a sulfatação de pedra calcária como parte integrante do modelo e mecanismos de reações químicas que venham a representar de maneira mais próxima as fases de combustão homogênea e heterogênea. E ainda outros fenômenos que serão citados oportunamente.

Deseja-se também que o modelo permita o envolvimento simultâneo das principais substâncias consideradas poluidoras do meio ambiente: SO_2 , NO e CO , fato ainda não destacado

na bibliografia pesquisada. Desta forma deve-se em todos os testes ressaltar os resultados de caráter ambiental.

1.1 Escopo do Trabalho

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos disponíveis na literatura, relativos ao tema. Várias considerações são efetuadas sobre o processo de combustão de carvão pulverizado. Diversos fenômenos são discutidos frente ao exposto por outros autores. Algumas lacunas deverão ser ressaltadas, já que serão objeto de consideração neste estudo.

No capítulo 3 descreve-se a formulação do problema e a maneira como ele será abordado. Os fenômenos envolvidos e as hipóteses a serem consideradas serão descritos sucintamente.

No capítulo 4 destacam-se alguns dos principais modelos matemáticos desenvolvidos para combustão de carvão pulverizado. Os trabalhos apresentados foram escolhidos de acordo com a formulação do problema, método numérico de solução, quantidade de fenômenos envolvidos, hipóteses consideradas e ainda de acordo com o tratamento dado ao mecanismo de reação.

No capítulo 5 é feita uma descrição detalhada do modelo matemático em desenvolvimento. Todos os sub-modelos utilizados são descritos e reformulados; algumas equações são deduzidas. Neste capítulo descreve-se a forma de tratamento dado às reações de “troca de massa” entre a fase sólida e a fase gasosa e entre a fase líquida e a fase gasosa. Ênfase é dada à universalidade do modelo, isto é, ele deve ser independente do combustível, das espécies consideradas e do número de reações utilizadas.

No capítulo 6 descreve-se o método numérico utilizado na solução do sistema de equações algébrico-diferenciais, o qual envolve n equações diferenciais ordinárias não-lineares para a conservação das espécies, cinco equações diferenciais ordinárias e quatro equações algébricas. Todas são resolvidas simultaneamente e descrevem todos os fenômenos envolvidos. A composição do jacobiano é descrita e todas as derivadas parciais necessárias são determinadas. O algoritmo computacional e a estrutura dos principais arquivos de dados são expostos em detalhe.

No capítulo 7 são apresentados e discutidos os resultados encontrados. Ênfase é dada a validação do modelo. Quanto aos testes numéricos, são avaliados tópicos como a influência do mecanismo de reação, variação no diâmetro das partículas de carvão, umidade no interior da partícula de carvão, vazão mássica de gotas, injeção de gotas, a área da pedra calcária disponível

a sulfatação, fração molar de pedra calcária e diâmetro da partícula de pedra calcária. Já no apêndice B são apresentados alguns resultados obtidos e que se optou por não inseri-los no transcorrer do texto.

Finalmente, no capítulo 8 apresentam-se as conclusões e contribuições do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de combustão de partículas de carvão pulverizado inicia-se pela sua introdução no combustor, onde são aquecidas rapidamente por convecção e por radiação, seguido de um processo no qual a partícula dilata-se sofrendo uma redução na sua massa específica, libera matéria volátil, sofre ignição e queima (Ruth, 1998). Paralelamente, inicia-se, dependendo da difusão do oxigênio na superfície, a combustão do carbono fixo. O tempo necessário para que cada etapa ocorra, e conseqüentemente para o todo o processo, depende, em geral, da natureza do combustível, do tamanho das partículas, da relação ar/combustível e a temperatura na zona de combustão (Ruth, 1998).

Modelos numéricos mais completos sempre esbarraram em dificuldades de natureza computacional. Com o avanço desta ferramenta, é que vários trabalhos começaram a surgir. Um exemplo disto é o trabalho de Musarra *et al.* (1986), que apresenta um modelo já considerado bastante desenvolvido para a época, uma vez que seu modelo já considerava o movimento de uma única partícula de carvão pulverizado aquecida em um escoamento laminar, com propriedades dependentes do tempo, mas espacialmente uniformes. No referido modelo, foram resolvidas em uma formulação bi-dimensional transiente, as equações de conservação da quantidade de movimento, energia e espécies químicas. No entanto, seu trabalho deixa de contribuir na formação de um detalhado mecanismo de reações, pois utiliza apenas quatro reações homogêneas e duas heterogêneas, o que torna o modelo válido apenas para este mecanismo.

Na bibliografia, encontram-se ainda vários trabalhos importantes na área. Dentre eles, destaca-se o trabalho de Saastamoinen *et al.* (1996), onde é analisada a combustão de carvão pulverizado em diferentes concentrações de oxigênio e dióxido de carbono. O modelo leva em conta, por exemplo, variações no número de Nusselt e Sherwood. Porém, é considerado que o oxidante é composto por oxigênio, dióxido de carbono ou água, o que traz limitações ao modelo, em virtude de não explorar a interação entre estes compostos gasosos e os demais gases componentes do escoamento. Um exemplo disto está na formação de NO_x , que pode ser subestimada. Para que o modelo pudesse obter resultados mais precisos, seria necessária a utilização de uma cinética química detalhada. Além disso, determinam-se soluções analíticas para quase todas as equações utilizadas no modelo, o que requer significativas simplificações. O trabalho de Saastamoinen *et al.* (1996) está orientado a determinar o impacto das variações da

pressão e temperatura na velocidade de combustão. Pesquisas experimentais para validar o modelo utilizaram dois tipos diferentes de carvão.

Já o trabalho de Tang e Ohtake (1988) apresenta um mecanismo detalhado para a formação e destruição de *NO* durante a combustão de carvão pulverizado. É utilizado um total de 72 reações elementares com 25 espécies químicas, incluindo NH_i , *HCN*, *CN* e *NO*, além de outros. Durante a pesquisa, apenas um tipo de carvão foi utilizado. A matéria volátil é uma mistura constituída por C_2H_4 , *CO* e H_2 com *HCN* e *NH*. A formulação é unidimensional, mas utiliza vários tamanhos de partícula. Pode-se dizer que este trabalho está voltado quase que exclusivamente ao estudo da formação de *NO* no escoamento, deixando vários outros aspectos por analisar. Segundo os próprios autores, seu modelo apresenta discrepâncias em relação a resultados experimentais.

Lau e Niksa (1992) propuseram um modelo para combustão de uma única partícula esférica de carvão pulverizado para 4 tipos de carvão isentos de umidade. Eles incluem 12 espécies químicas em seus cálculos. As taxas de combustão heterogênea são representadas por uma única reação de n-ésima ordem com parâmetros ajustáveis aos diferentes tipos de carvão, sendo que para todos os testes, a densidade é constante. Eles consideram ainda que na combustão heterogênea ocorre a completa conversão para monóxido de carbono, o que normalmente não é admitido por outros autores. O artigo trata especificamente das trocas de energia entre o gás e partículas, da extensão e duração da chama, e sua relação com a fração de oxidante, deixando outros aspectos e possíveis testes sem considerações. Pode-se afirmar então, que o trabalho admite condições muito específicas em sua formulação.

Therssen *et al.* (1995) apresentaram um trabalho numérico-experimental onde tratam mais especificamente da devolatilização de oito tipos de carvão em base seca. Uma regra para a evolução da temperatura na superfície da partícula é apresentada. Vários efeitos são avaliados na fração de devolatilização e são comparados resultados numéricos obtidos com experimentais. Os autores também comparam a utilização de cinco modelos de devolatilização: Badzioch, Kobayashi, Ubhayakar, Fu e Anthony. Acontece que, como nenhum mecanismo de reação é utilizado, a devolatilização é obtida em função do percentual de carbono e hidrogênio devolatilizado, por exemplo. Desta maneira os autores apenas sugerem, baseados na razão entre o número de moles de *H* e *C*, que se esta razão se aproxima de três, os voláteis são constituídos por CH_4 , C_2H_6 e assim por diante. Nota-se claramente que devido a este tipo de formulação, o modelo apresenta deficiências, principalmente no que diz respeito às concentrações das espécies citadas.

Recentemente, Veras *et al.* (1998) estudaram os efeitos do tamanho da partícula e da pressão na conversão de combustível N para NO na “camada limite” durante o estágio de devolatilização para uma única partícula esférica de carvão. Entenda-se aqui, e em todo o restante deste trabalho, que o termo “camada limite” refere-se à região próxima à partícula na qual ocorrem os principais fenômenos ligados a devolatilização e a combustão do coque, sendo as propriedades desta região distintas do restante do gás.

O modelo de Veras *et al.* (1998) é composto pelas equações de conservação da massa, energia, momento e espécies, que são resolvidas numericamente. A partícula é não-isotérmica e mecanismos globais (cinética química total) de reação são usados para os voláteis e compostos de nitrogênio na fase gasosa. Eles consideram ainda que o tipo de combustível, o tamanho da partícula, a temperatura do gás, a concentração do oxigênio e a pressão afetam as condições estequiométricas na camada limite de uma partícula que está se queimando e, conseqüentemente, a formação de NO .

Apenas as temperaturas do gás foram consideradas constantes e iguais a 1350 e 1900 K e, um certo tipo de carvão em base seca é utilizado. Seu trabalho está concentrado no estágio de pirólise, mas, admite, que sob certas condições, a oxidação do coque e também a conversão do nitrogênio podem ocorrer simultaneamente. Este modelo apresenta excelentes resultados numéricos, no entanto, algumas grandezas físico-químicas não foram consideradas, tais como a diferença entre as várias composições do carvão, a variação na densidade da partícula e um mecanismo cinético detalhado.

Em seu mais recente trabalho, Veras *et al.* (1999) estudam a sobreposição entre a devolatilização e a combustão do coque em uma única partícula esférica. O modelo matemático apresenta as mesmas características do trabalho apresentado anteriormente, direcionando, porém, o enfoque à formação dos voláteis CO , CO_2 , CH_4 , C_6H_6 e H_2O e à oxidação do carbono na superfície da partícula, tendo como parâmetros, o tamanho da partícula, a temperatura do gás e a concentração de oxigênio no efeito de sobreposição entre a devolatilização e a combustão do coque. Mais uma vez, aparecem as lacunas já citadas anteriormente. Deve-se frisar aqui, que este tipo de modelo, direcionado ao estudo de uma única partícula, pode trazer grandes contribuições, novidades, ou, até mesmo, correlações que podem então ser utilizadas por modelos mais completos, que englobam todo o combustor.

No presente trabalho faz-se necessária a utilização de várias destas correlações, que serão citadas no momento oportuno.

Atualmente, grande parte dos trabalhos publicados tem demonstrado preocupação com a formação de NO_x e SO_x , por serem estes os precursores da chuva ácida.

Visona e Stanmore (1996) em seus trabalhos I e II relatam um estudo numérico relativo a uma única partícula de carvão, levando em conta a liberação de combustível N e sua posterior formação em NO . No modelo, as equações de conservação são resolvidas utilizando volumes finitos. As temperaturas do gás se estendem de 1250 até 1900 K no trabalho I e de 1250 até 1750 K no trabalho II. Segundo os autores, seus resultados são condizentes com simulações realizadas por outros autores e com um trabalho próprio com coque de petróleo em um combustor do tipo tubo vertical. Este tipo de combustor diferencia-se dos demais no que se refere à alimentação de combustível que é efetuada a partir da parte superior do mesmo.

Neste caso, deve-se ressaltar que este tipo de combustor tem aplicação somente a trabalhos científicos e não a aplicações comerciais, uma vez que os resultados obtidos têm validade somente para aquelas condições específicas. Knöbig *et al.* (1998) já demonstraram existir discrepâncias entre os perfis de concentração de algumas substâncias quando compararam resultados experimentais de um combustor comercial com um combustor de pequena escala. Eles citam que os efeitos tridimensionais no combustor de grande escala e o tamanho das partículas de combustível são os principais responsáveis por estas diferenças.

Além disso, Visona e Stanmore (1996) pesquisaram a formação de NO no interior da partícula sob influência de altas temperaturas. Por intermédio de reações homogêneas na fase gasosa dentro da partícula e por reações heterogêneas na superfície da mesma, seu modelo sugere duas formas de conversão do N do coque para NO : primeiro ele transforma-se totalmente para NO e é subsequente reduzido na superfície do coque, ou então, ele transforma-se totalmente em HCN e é oxidado e reduzido na atmosfera mais externa da partícula, uma vez que o NO formado no interior da partícula pelas reações homogêneas é subsequente reduzido na superfície do coque. Eles concluíram que ambas aproximações produzem resultados suficientemente realísticos quando aplicados a um escoamento laminar em um combustor tipo tubo vertical. Deve-se destacar que o modelo não leva em conta algumas substâncias consideradas importantes em um modelo de formação de NO , tais como N_2O e NO_2 .

Destaca-se aqui o trabalho experimental de Hayhurst e Lawrence (1996) onde avaliam a quantidade de NO_x e N_2O formado em um combustor de leito fluidizado durante a combustão de carvão pulverizado. Partículas de grandes diâmetros (1 - 2 cm) e de pequenos diâmetros (1,4 - 2,4 mm) foram injetadas no leito quente. Eles avaliaram o efeito da temperatura, do “rank” e do tamanho das partículas de carvão nas emissões de NO_x e N_2O . Uma das conclusões deste

trabalho foi que a temperatura exercia um efeito oposto nas emissões de N_2O e NO_x , isto é, a medida em que a temperatura é incrementada a taxa global de produção de N_2O é reduzida enquanto a de NO_x é aumentada. Os radicais H e OH , substâncias intermediárias importantes na destruição de N_2O também são incrementadas com a temperatura. Por outro lado, concluíram eles, que os carvões de “rank” mais elevado produzem mais N_2O e também mais NO_x e não observaram nenhuma diferença significativa quando o diâmetro das partículas foi incrementado. Deve-se frisar que este trabalho foi essencialmente experimental, não havendo exploração em relação à modelagem.

Os efeitos do tamanho da partícula e da pressão na conversão de combustível N para NO na camada limite durante o estágio de devolatilização de uma única partícula são avaliados numericamente por Veras *et al.* (1998). Este trabalho destaca-se no aspecto modelagem. Seus resultados demonstram uma ligeira redução na conversão de combustível N para NO com o incremento do tamanho da partícula. A mesma tendência é observada com relação ao aumento na pressão.

Já o trabalho de Hughes *et al.* (2001) vem salientar que, apesar dos mecanismos de formação de NO_x disponíveis na literatura já terem sido extensivamente estudados, existe ainda uma grande necessidade de desenvolvimento e avaliação dos mesmos. Eles afirmam existir significantes diferenças entre os coeficientes das reações elementares nos mecanismos de reação de predição das emissões de NO_x nos sistemas de combustão.

Seguindo esta linha de pensamento, Li *et al.* (1998) afirmam que predições confiáveis de emissões de NO e N_2O sob uma grande extensão de condições de operação, ainda não são possíveis devido à carência de dados cinéticos bem estabelecidos para as reações de redução, especialmente para N_2O .

Pode-se citar ainda, com relação à formação de NO_x , os trabalhos de Fan *et al.* (1998) e de Jensen e Johnsson (1997) que se dedicam a estudar as emissões de NO_x por intermédio de modelos matemáticos aplicados a combustores comerciais. Os modelos apresentados são bastante desenvolvidos, no entanto, apresentam limitações no mecanismo de reações e simplificações físicas comprometedoras.

Com relação às emissões de SO_x , os combustores de leito fluidizado circulante têm atraído especial atenção neste aspecto, devido ao uso de sorventes de baixo custo, tal como a pedra calcária. Vários trabalhos têm-se destacado nesta área, especialmente os de Liu e Gibbs (1998), Hu e Scaroni (1996), Talukdar *et al.* (1996) e Nair e Yavuzkurt (1997).

Carregadas pelo escoamento, as partículas de pedra calcária são rapidamente aquecidas, e calcinam (Liu e Gibbs, 1998), conforme a reação



O sólido resultante da calcinação é altamente poroso (Fig. 3) e com o mesmo volume inicial (Nair e Yavuzkurt, 1997). Para Hu e Scaroni (1996), a taxa de calcinação é influenciada pela transferência de calor e massa e pela cinética química. A temperatura interna da partícula de pedra calcária e o gradiente de pressão parcial do CO_2 , produzem uma taxa de calcinação localmente dependente. Pesquisas realizadas (Hu e Scaroni, 1996), indicam que para partículas maiores que $20 \mu m$ e temperatura do gás maior que $1473 K$, a transferência de calor externa e a difusão porosa do CO_2 oferecem maiores resistências à calcinação e para partículas menores que $10 \mu m$, e temperatura menor que $1073 K$, o processo é controlado cineticamente.

O dióxido de enxofre formado na oxidação do enxofre do carvão, juntamente com os gases da combustão, penetra nos poros e reage com o óxido de cálcio para formar sulfato de cálcio pela reação



que pode ser removido com a cinza.

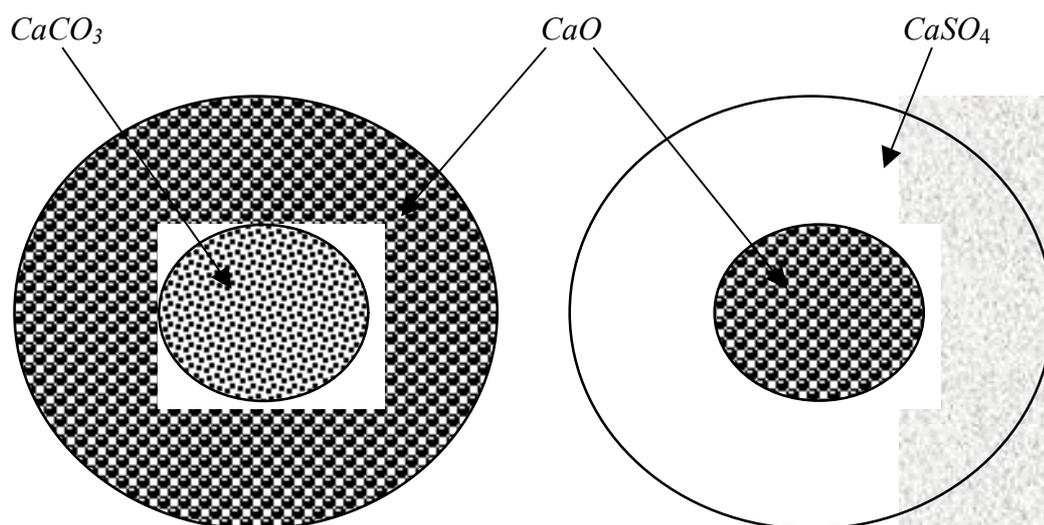


Figura 3: Calcinação e sulfatação de uma partícula de $CaCO_3$

Além da pedra calcária ($CaCO_3$), outros materiais como a dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$) são usados como sorventes do enxofre do meio gasoso. A composição do carvão é quem determina a taxa de liberação do mesmo. Os carvões comerciais possuem menos de 5% em massa de enxofre. Ele é representado basicamente pelo enxofre inorgânico, composto na sua grande maioria por pirite (FeS_2), e pelo enxofre orgânico, composto principalmente por tiofeno (C_4H_4S). Segundo Hobbs *et al.* (1993) e Xu *et al.* (1995), durante a pirólise o enxofre do carvão é transformado em SO_2 , SO_3 , COS , CS_2 e H_2S . Yrjas *et al.* (1996) garantem que mais de 90% do enxofre na fase gasosa é relatado como H_2S .

Devido à extrema complexidade do fenômeno de calcinação e captura do SO_x pela pedra calcária, os trabalhos citados, além de muitos outros, têm se dedicado mais à compreensão e modelagem do fenômeno propriamente dito, do que a aplicar esta teoria a modelos completos de combustão de carvão pulverizado.

Tanto é, que Anthony e Granatstein (2000) afirmam que os mecanismos de calcinação e sulfatação, apesar de mais de 30 anos de estudo, ainda não são perfeitamente entendidos, e existem controvérsias acerca da temperatura em que a captura de enxofre seria máxima quando aplicados a combustores de leito fluidizado.

Durante a combustão do carvão, destacam-se ainda, vários processos interligados. A devolatilização dos gases incrustados no carvão, por exemplo, é um dos mais importantes. Muitos pesquisadores têm investigado este fato (Adesanya e Pham, 1995; Veras *et al.*, 1998; Veras *et al.*, 1999; Visona e Stanmore, 1996; Williams *et al.*, 1994). Embora muitos modelos para devolatilização tenham sido propostos, apenas alguns se consagraram, como o de Kobayashi *et al.* (1976) utilizado, por exemplo, por Veras *et al.* (1996) e Veras *et al.*, (1999) e o modelo global, proposto por Fu *et al.* (1989), e utilizado por Therssen *et al.*, (1995), além de outros.

O modelo de Kobayashi *et al.* (1976) admite que a liberação dos voláteis é modelada por meio de duas reações que competem entre si, conduzindo a diferentes frações de voláteis V e resíduos R . Eles também estabelecem parâmetros cinéticos requisitados pelo modelo. Diferentes coeficientes também foram calculados por Ubhayakar *et al.* (1976).

As simulações numéricas de Veras *et al.* (1996) e Mussara *et al.* (1986) utilizando o modelo de devolatilização de Kobayashi *et al.* (1976) previram que a oxidação dos voláteis se estenderia até a aproximadamente oito raios da partícula.

Juniper e Wall (1980), injetaram partículas de 100 μm dentro de um ambiente gasoso com concentrações muito diluídas e encontraram que os voláteis queimam numa esfera ao redor

das partículas aproximadamente 10-12 diâmetros da partícula. Isto sugere que para partículas suficientemente separadas, a combustão dos voláteis teria uma influência no comportamento da partícula devido ao aumento da condução de calor para a partícula e pela redução da quantidade de oxigênio disponível na superfície da mesma.

Lau e Niksa (1992) propuseram um esquema dos mecanismos fundamentais em regime permanente para combustão de voláteis, conforme ilustra a Fig. 4, onde c_i e $c_{O_2}^\infty$ representam a fração molar das espécies i e fração molar do oxigênio no infinito, respectivamente. T_f e r_f indicam a temperatura e raio da chama pelicular, respectivamente.

Os voláteis são transportados para frente de chama por advecção e difusão multicomponente. Os gases e o alcatrão têm diferentes difusividades. A Fig. 4 indica também que o oxigênio difunde-se contrariamente ao fluxo advectivo dos produtos de combustão que se deslocam para o escoamento estagnado. A posição da chama depende do fluxo instantâneo superficial dos voláteis, acumulação de vapor combustível, estequiometria das reações de combustão dos voláteis e fluxo de energia.

A taxa de devolatilização não é uniforme; assim, a chama move-se para fora enquanto a taxa de devolatilização é incrementada e retorna com o consumo da nuvem de combustível. A temperatura da chama T_f é sensivelmente maior que T_p indicando fluxo de energia para a partícula e para o gás, que o modelo considera estagnado.

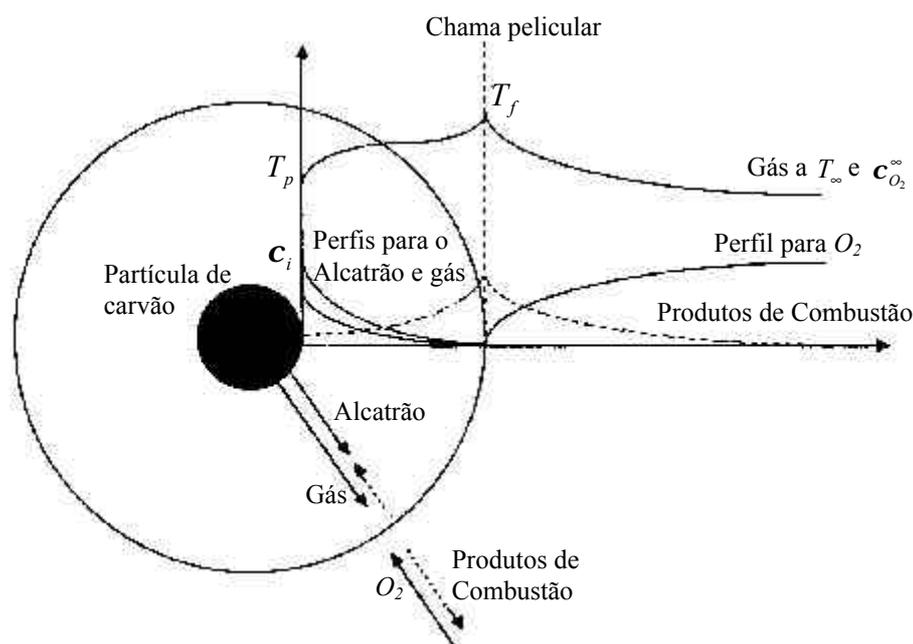


Figura 4 – Diagrama de energia e perfil de espécies (Lau e Niksa, 1992).

Anterior ou paralelamente a devolatilização ocorre a secagem das partículas de carvão. Na literatura, poucos trabalhos são dedicados ao estudo da influência da umidade contida nas partículas (Agarwal *et al.*, 1986, Hobbs *et al.*, 1992, Smoot, 1998, Chen *et al.* (1), 2000, Chen *et al.* (2), 2000, Costa *et al.*, 2001). Um modelo numérico que acopla secagem e devolatilização para grandes partículas foi desenvolvido por Agarwal *et al.* (1986). Eles admitem que a devolatilização e secagem podem acontecer simultaneamente, mas em diferentes intervalos de tempo, e que não ocorre nenhuma interação química entre a umidade e a matéria volátil que abandona a partícula. Em um primeiro estágio ocorrem secagem e devolatilização simultaneamente, e em um segundo momento, somente a devolatilização deve ocorrer.

Para ilustrar a importância da secagem no processo de combustão do carvão, Hobbs *et al.* (1992) apresentaram um modelo unidimensional contracorrente para gaseificação do carvão em leito fixo. Ao lado de outros processos, o modelo estacionário considera secagem acoplada a devolatilização, oxidação do coque e diferentes temperaturas de gás e sólido. Eles concluíram que, em condições típicas de operação, a umidade influencia o processo de combustão em menos de 5%, para grandes partículas. No entanto, a influência da umidade em pequenas partículas não é estudada.

Smoot (1998) reporta que a combustão de carvões de baixo “rank”, cujo conteúdo de umidade é da ordem de 2 kg de H_2O para cada kg de carvão seco, é um processo difícil, e que requer um profundo entendimento do fenômeno.

Costa *et al.* (2001) demonstraram que a umidade contida no carvão incrementa a combustão do coque, especialmente quando se considera a reação heterogênea entre o coque e CO_2 . Além disso, a umidade exerce importante efeito catalítico na oxidação do CO , reduzindo sua concentração, enquanto a razão CO_2/CO é incrementada. Outras implicações da umidade ainda merecem estudo.

Logo após, ou paralelamente à liberação dos voláteis, dependendo da difusão do oxigênio na superfície da partícula, tem início a combustão do coque, a parte sólida do carvão.

Os combustíveis sólidos apresentam algumas características muito especiais durante sua combustão, pelo fato de apresentarem um forte acoplamento entre a transferência de calor, a transferência de massa, a quantidade de movimento e a cinética química. Sua combustão tem início por intermédio de reações heterogêneas superficiais, cuja velocidade de reação depende da concentração do oxigênio em suas redondezas, formando, dependendo da temperatura da superfície da partícula, CO e CO_2 , e desagregando-se da matéria residual contida em seu interior.

As reações heterogêneas são normalmente assumidas (Musarra *et al.*, 1986) como constituídas pelas reações



Via de regra, as velocidades dessas reações heterogêneas são determinadas apenas experimentalmente. Em particular, Monson *et al.* (1995) apresentaram um modelo global para a oxidação do coque na superfície mais externa da partícula para quatro níveis de pressão. Este modelo tem sido aplicado com sucesso por vários outros autores.

Já Tang e Ohtake (1988) utilizam um mecanismo detalhado de reação para simular as reações heterogêneas que ocorrem na superfície da partícula.

Deve-se citar ainda aqui, que alguns autores têm pesquisado a respeito da sobreposição entre a devolatilização e a combustão do coque como já foi citado por Juniper e Wall (1980), onde os mesmos relatam o fato para partículas de 10 a 130 μm . A combustão dos voláteis não exerce ou não interfere no aquecimento da partícula, mas contribui para o aquecimento do gás, alterando assim as características de combustão. Saastamoinen *et al.* (1993) também previu a ocorrência simultânea destes fenômenos quando a partícula é menor que um certo tamanho crítico.

Recentemente Veras *et al.* (1999) efetuaram um estudo mais detalhado a respeito deste fato, onde mostraram que os estágios de devolatilização e combustão do coque nem sempre são seqüenciais e que a devolatilização pode afetar de forma significativa a subsequente taxa de combustão do coque. Eles afirmam também que a devolatilização depende do tamanho da partícula; e que o pico de temperatura da partícula durante a devolatilização e algum efeito de sobreposição tem interferência na combustão do coque. Ainda segundo Veras *et al.* (1999):

- A consideração de que devolatilização e combustão do coque são seqüenciais não é válida para baixas temperaturas e pequenas partículas.
- Se a quantidade de oxigênio é alta, incrementam-se a taxa de pirólise, fluxo de Stefan e a oxidação na camada limite, então, menos oxigênio pode alcançar a superfície da partícula e a pirólise e combustão do coque podem acontecer em estágios consecutivos.
- Se o conteúdo de oxigênio é baixo, o tempo de combustão é incrementado em relação ao tempo de pirólise e o tempo relativo de sobreposição é reduzido.

- Se o combustível tem muita matéria volátil, o grau de sobreposição entre os dois estágios torna-se menor.

Já alguns pesquisadores como Musarra *et al.*, (1986) e Aho *et al.*, (1995) consideram devolatilização e combustão do coque como sendo fenômenos consecutivos.

Na tentativa de reduzir as dificuldades inerentes a todo o processo de combustão de carvão pulverizado, tem-se observado atualmente uma grande tendência na utilização dos princípios da cinética química como ferramenta na simulação das reações químicas que ocorrem no meio gasoso antes, durante e após a devolatilização.

Esta tendência foi observada na extensa revisão realizada por Griffiths (1995) e pelos trabalhos de Williams *et al.*, (1994), Aho *et al.*, (1995), Wójtowicz *et al.*, (1994), Hayhurst e Lawrence, (1996) e Banin *et al.*, (1997). Para estes autores, a cinética das reações químicas é quem determina a composição gasosa e por isto exerce papel predominante nos resultados obtidos. Krioukov *et al.* (1997) descreveram as equações da cinética química detalhada na forma generalizada e as utilizaram durante a simulação da queima de combustíveis gasosos.

A temperatura e tamanho da partícula desempenham papel fundamental em todos os estágios de combustão, uma vez que, como afirma Valix *et al.* (1992), a cinética da combustão do coque pode ser afetada não somente pela reatividade intrínseca dos sólidos carbonáceos, mas também pela transferência de massa (Förtsch *et al.*, 1998, Monson *et al.*, 1995). Em virtude deste fato, alguns autores (Commissaris *et al.*, 1998, Förtsch *et al.*, 1998, Förtsch *et al.*, 1999, Valix *et al.*, 1992) têm se preocupado em avaliar a extensão da variação da massa específica das partículas de carvão durante a combustão das mesmas.

Segundo Valix *et al.*, (1992), dependendo da reatividade e estrutura do coque e da temperatura de combustão, a taxa de reação pode ser controlada cineticamente, pelos efeitos combinados de cinética química e transporte de oxigênio para dentro da estrutura porosa do coque ou pela transferência de massa do oxigênio para o exterior da superfície da partícula.

A porosidade do coque também tem merecido atenção de alguns pesquisadores, mas sua modelagem tem enfrentado sérias dificuldades. É interessante citarmos aqui o modelo de Tseng e Edgar (1989), onde os mesmos desenvolvem um modelo de poros cilíndricos bifurcados usado para simular a mudança nas propriedades físicas do coque durante a combustão e gaseificação. O modelo faz a hipótese de que o sólido poroso é feito de uma fase sólida e poros cilíndricos interligados randomicamente um com o outro em um plano bidimensional. Estabelecem expressões para a área da partícula e porosidade e o sistema de poros não sobrepostos é assumido

como um sistema fictício onde os poros podem expandir-se infinitamente sem colidir um com o outro.

Já Banim *et al.* (1997) em seu estudo cinético da combustão do coque sob alta pressão, apresentaram uma interpretação ao comportamento do coque levando em conta que o tamanho dos poros está mudando continuamente. Eles analisam a taxa de combustão e as condições em que a combustão interna exerce maior influência.

Como exposto nos parágrafos anteriores, modelar a estrutura porosa intrínseca do carvão, esbarra em sérias dificuldades, como por exemplo, em determinar a complexa rede porosa dentro da partícula, a difusividade do oxigênio dentro dos poros e ainda a taxa de reação química do oxigênio com a superfície interna, o que têm levado os pesquisadores da área a buscarem outras alternativas de modelagem deste processo.

Quão pôde ser observado nesta revisão, a grande maioria dos trabalhos publicados e modelos desenvolvidos são aplicados a condições e hipóteses específicas de cada trabalho. Os trabalhos completos, que envolvem todo o combustor, têm sempre suas limitações tanto na questão da formulação do próprio modelo, devido ao enorme grau de complexidade, quanto à própria maneira de resolver o problema.

Sendo assim, constituir um modelo matemático que simule todos os fenômenos envolvidos é extremamente complexo e sem dúvida exige muito esforço. Várias hipóteses simplificadoras precisam ser estabelecidas (Williams *et al.*, 1999). Por causa disto e de outros fatores é que existem ainda várias lacunas na modelagem matemática do fenômeno de combustão de carvão pulverizado.

O capítulo que segue apresenta mais especificamente o problema estudado e faz considerações sobre hipóteses simplificadoras e processos físicos considerados, de modo a dar início à constituição do modelo matemático apresentado no capítulo 5.

CAPÍTULO 3

FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Para elaborar o modelo matemático, que ocorrerá no capítulo 5, é necessário, nesta etapa, discorrer a respeito da física que envolve o problema. Para isto imagina-se um combustor de leito fluidizado que queima partículas esféricas de carvão, em regime permanente, conforme mostra a Fig. 5.

O escoamento composto de ar e partículas de pedra calcária adentra o combustor, ambos com vazão e temperatura prescritas. As partículas de carvão são introduzidas próximo à região de combustão, onde ocorrem inúmeras transformações físicas e químicas obtendo-se, posteriormente, produtos de combustão. Os resíduos, liberados das partículas, também influenciam no aquecimento da mesma e sua posterior transformação química. Também tem influência o fluxo de calor por convecção e condução, e por radiação entre partículas e paredes.

No início, o escoamento contém oxidante na sua maioria e, por isto, ele difunde-se na superfície das partículas no sentido contrário aos produtos de devolatilização. O CO e CO_2 formados, então, difundem-se e misturam-se com o escoamento. Como resultado, mantêm-se reações de combustão no meio gasoso, ocasionando o surgimento de calor que aumenta a temperatura do escoamento e a velocidade das reações químicas. Durante o processo, admite-se que a pressão se mantenha praticamente constante, com isto a velocidade do escoamento é majorada devido à redução de densidade e aumento do consumo.

Como se pode ver ainda na Fig. 5, o movimento pode ser considerado como sendo bidimensional, mas os grandes gradientes ocorrem somente na direção do escoamento, o que justifica, portanto, para este trabalho, a utilização de uma formulação unidimensional, na direção do escoamento.

Neste trabalho considera-se a existência de pequenos injetores de água fria logo acima da região de combustão, que serão utilizados com o intuito de reduzir a temperatura dos produtos pós-combustão. A localização ideal destes injetores deverá ser determinada pelo modelo. Sua implantação tem como objetivo evitar o amolecimento dos resíduos incrustados nas partículas de carvão e que são a matéria-prima da “craca”, impedindo a aglomeração deste material e posterior aderência nas paredes do combustor. A injeção de água também proporciona temperatura ambiente adequada a sulfatação, isto é, a captura de SO_2 do meio gasoso, e em proporções adequadas pode reduzir as emissões de CO e NO_x .

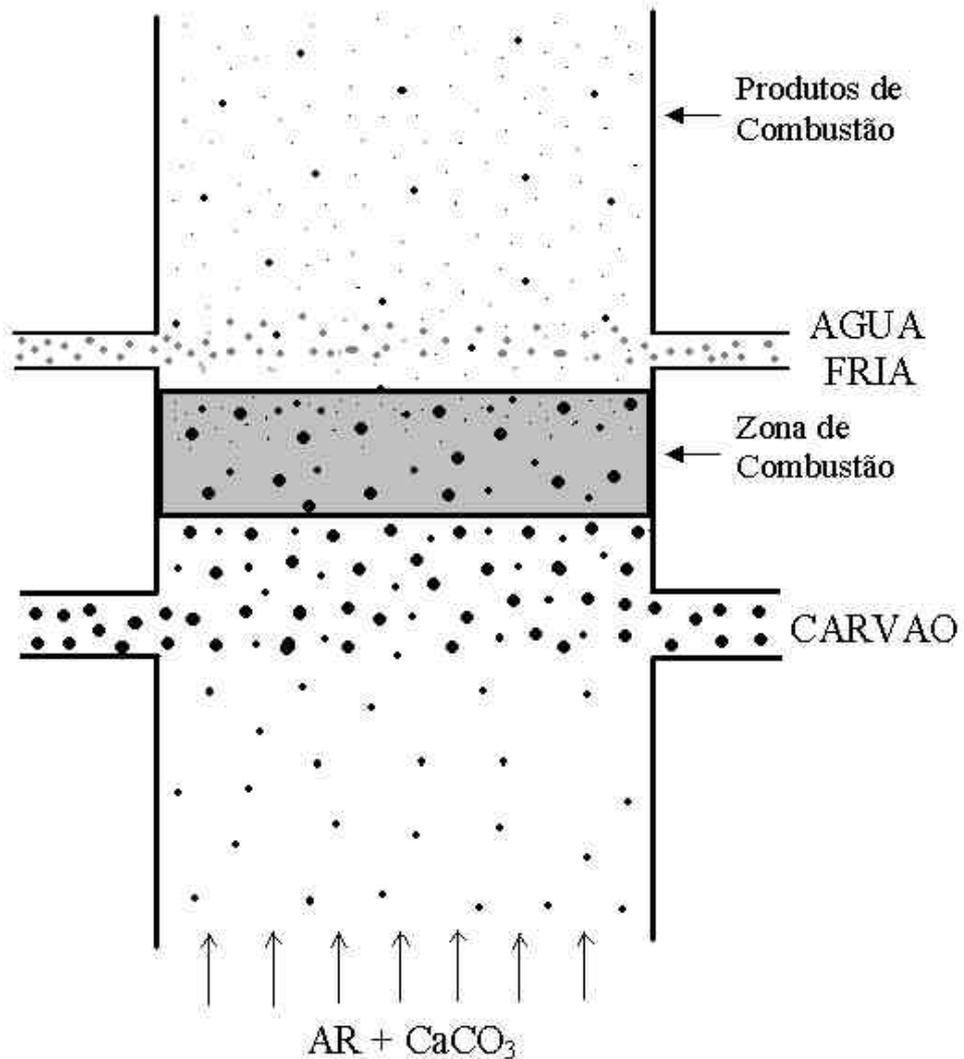


Figura 5 – Esquema do Combustor de Leito Fluidizado.

Visualizando uma única partícula de carvão que se encontra na zona de combustão da Fig. 5 e considerando que a mesma seja esférica, rígida e de pequeno diâmetro, os processos físico-químicos considerados podem ser vistos de maneira simplificada na Fig. 6, p. 41.

Ao redor de toda a partícula faz-se alusão a chamada “camada limite”, que é a região onde acontecem as trocas de calor e massa entre gás e partícula. Observe-se que o termo “camada limite” aqui tem significado diferente daquele usado em mecânica dos fluidos, apesar das camadas limites térmica e hidráulica poderem estar inclusas na mesma.

No início da combustão ocorre secagem das partículas e logo em seguida ocorre decomposição do carvão em coque e voláteis. Os voláteis queimam nas proximidades da

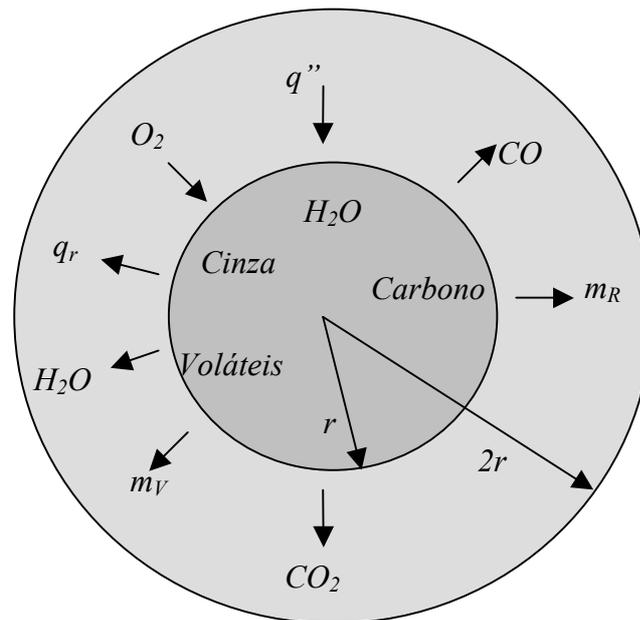


Figura 6 – Esquema da partícula e estrutura da “camada limite”.

partícula e o coque queima quando o oxidante atinge a superfície da mesma, podendo, inclusive, ocorrerem simultaneamente. Via de regra o carbono reage com um certo atraso em relação à matéria volátil, podendo formar CO e CO_2 como função da temperatura na superfície da partícula.

Com base no texto apresentado, e na revisão bibliográfica realizada, é imperativo que se efetue algumas simplificações neste quadro, de modo a possibilitar a elaboração do modelo físico e do modelo matemático de modo a considerar os vários fenômenos, já avaliados separadamente, mas que ainda não foram acoplados a um modelo completo.

Desta forma, os principais processos físico-químicos a serem considerados na concepção do modelo deste trabalho serão os seguintes:

- Reações químicas no meio gasoso, considerando cinética química detalhada e sua influência mútua na temperatura dos gases (Krioukov *et al.*, 1997).
- Alteração da temperatura do escoamento e sua velocidade (Tang e Ohtake, 1988). Este fato ocorre devido às transferências de calor e massa entre as três fases representadas pelo carvão e pedra calcária, água e fase gasosa.
- Velocidades diferentes de devolatilização e queima do carbono (Veras *et al.*, 1999).
- Aquecimento das partículas durante o processo de combustão (Beér, 1988).

- e) Influência da concentração de oxidante na velocidade de combustão da partícula (Saastamoinen *et al.*, 1996).
- f) A formação de matéria volátil depende da temperatura da partícula (Kobayashi *et al.*, 1976). Será utilizado o modelo de devolatilização proposto por Kobayashi *et al.* (1976) com seus respectivos parâmetros cinéticos.
- g) O processo de devolatilização ocorre simultaneamente à combustão do carbono (Saastamoinen, 1996, Veras *et al.*, 1999).
- h) A transmissão do calor ocorrerá por convecção e por radiação entre partículas, gás e paredes (Tang e Ohtake, 1988). A partícula será aquecida ou resfriada por convecção e por radiação, o que fica explícito pela utilização dos termos $A_p \bar{h}(T_g - T_p)$ e $A_p \sigma (T_p^4 - T_w^4)$ na equação da energia para a partícula de carvão. O coeficiente \bar{h} representa um coeficiente equivalente de transferência de calor, já que não existe diferença de velocidade entre gás e partículas.
- i) O meio reagente influi no processo de combustão da partícula (Aho *et al.*, 1995, Hayhurst e Lawrence, 1996).
- j) A formação de poluentes (SO_x , NO_x , CO , etc.) será considerada. Pela utilização de mecanismos de reações químicas específicas possibilita-se o aparecimento destas substâncias nos produtos de combustão.
- k) A partícula de carvão conterá certo grau de umidade (Agarwal *et al.*, 1986). A vaporização da água contida no interior da partícula será simulada por intermédio de uma “reação de troca de massa”. O modelo de Frank-Kamenetski (1989) será utilizado com o intuito de estabelecer a taxa de vaporização.
- l) O meio reagente conterá pequenas partículas de pedra calcária: $CaCO_3$, (Hu e Scaroni, 1996, Talukdar *et al.*, 1996, Liu e Gibbs, 1998) cujo consumo deve ser determinado previamente, de modo a considerar a calcinação e a sulfatação das mesmas e se possa definir os níveis de emissão e/ou captura de SO_x .
- m) A densidade da partícula de carvão sofre variação com o incremento da temperatura e conseqüentemente seu diâmetro sofre variação (dilatação). A variação na densidade será simulada utilizando um modelo empírico proposto por este autor e que considera a taxa de liberação de matéria volátil como precursora da extensa rede porosa, responsável pela redução da densidade e conseqüente aumento da superfície total da partícula.

As principais hipóteses consideradas neste trabalho são as seguintes:

- a) O gás e as partículas têm a mesma velocidade (Tang e Ohtake, 1988). Faz-se esta suposição, pois devido ao pequeno diâmetro das partículas e conseqüente pequena massa, elas serão imediatamente arrastadas pelo escoamento. Sendo assim a diferença de velocidade entre gás e partículas não deve afetar de maneira significativa a taxa de combustão. Como relata Hayhurst (1991), este efeito pode ser perfeitamente desprezado.
- b) As partículas possuem forma esférica (Saastamoinen, 1993, Veras *et al.*, 1996) e poderão assumir em diferentes simulações, diferentes diâmetros. Na prática as partículas de carvão pulverizado apresentam forma aproximadamente esférica e, portanto, é plausível esta admissão.
- c) A condutividade térmica dentro da partícula é infinitamente grande (Tsuge *et al.*, 1994). Com esta hipótese, determina-se que toda a partícula está a uma mesma temperatura, isto é, a temperatura da partícula varia, com o tempo, mas não varia radialmente. Esta suposição só é possível uma vez que se supõe reações heterogêneas somente na superfície da partícula.
- d) Não há interação entre partículas (Tang e Ohtake, 1988).
- e) Em determinada etapa da queima, combustão ocorre na superfície da partícula (Monson *et al.*, 1995).
- f) A espessura da camada limite determina-se pelo modelo "película reduzida" (Keating, 1993, Krioukov *et al.*, 1997). Muitos autores consideram o mesmo modelo, tomando diferentes raios para a película. Neste trabalho, o raio R da película será igual a duas vezes o raio da partícula, isto é, $R=2r$; isto porque, a velocidade da partícula é igual à velocidade do escoamento e, conseqüentemente $Nu=2$.
- g) A transformação do coque em CO e CO_2 na superfície da partícula é uma função da temperatura (Monson *et al.*, 1995). Admitir-se-á que o carbono do coque pode reagir com O_2 e com CO_2 dependendo das concentrações dos mesmos no meio reagente e da temperatura. Isto se torna explícito pelo uso da reação heterogênea dada na Eq. (5.57), onde a razão de formação de CO para CO_2 é dada pela Eq. (5.58) e os coeficientes A_c e E_c são dados por Monson *et al.* (1995) para a reação com O_2 e por Hobbs *et al.* (1993) para a reação com CO_2 .
- h) A partícula conterá substâncias inertes (Manzoori e Agarwal, 1991), carbono e substâncias voláteis (Khraisha e Dugwell, 1992, Sorensen *et al.*, 1994) distribuídas uniformemente por todo o volume. As substâncias inertes (cinzas) são formadas proporcionalmente à taxa de combustão e influenciam as características do escoamento.

- i) O modelo admitirá a injeção de água no meio reagente, logo acima da região de combustão. Todas as gotas terão o mesmo diâmetro. O consumo necessário e o ponto de injeção serão estabelecidos. Esta hipótese tem como objetivo a redução da temperatura do meio reagente pós-combustão de modo a gerar situação favorável a sulfatação das partículas de pedra calcária.
- j) A partícula de carvão incha, mas não sofre fragmentação (Tang e Ohtake, 1988).

Existem ainda outros processos e hipóteses adotadas neste trabalho que serão explicitadas no transcorrer do texto.

CAPÍTULO 4

MODELOS MATEMÁTICOS ENCONTRADOS NA LITERATURA

No decorrer deste trabalho, encontrou-se na literatura um grande número de modelos matemáticos que descrevem os processos da combustão de carvão pulverizado. Apenas aqueles modelos mais importantes e que possuem uma estreita relação com este trabalho são aqui apresentados. Eles são descritos sucintamente sem atrelamento a pequenos detalhes.

4.1 Modelo de Mussara *et al.* (1986)

Este modelo é essencialmente numérico e foi desenvolvido por Mussarra *et al.* (1986) para descrever a transferência de calor e massa ao redor de uma partícula arrastada por um escoamento laminar. O modelo descreve alguns dos vários processos que ocorrem durante a devolatilização e combustão na “camada limite” entre a superfície da partícula e o escoamento. Taxas globais de reação são usadas na fase gasosa e os voláteis são representados por metano (CH_4) e benzeno (C_6H_6).

O modelo considera:

- Gás e partículas com velocidades muito próximas;
- O número de Re baseado na velocidade de deslizamento é da ordem de 0,1;
- O gás possui uma densidade média constante;
- A formulação é bidimensional, mas é unidimensional ou axissimétrica para a partícula;
- A liberação dos voláteis é simulada utilizando o modelo de Kobayashi *et al.* (1976);
- A radiação ocorre apenas entre partículas e paredes.

Baseadas na função corrente e vorticidade, as equações utilizadas para a fase gasosa são:

a) Conservação da quantidade de movimento

$$\frac{\partial(r\mathbf{r}w)}{\partial t} + \frac{\partial(rurw)}{\partial z} + \frac{\partial(rv\mathbf{r}w)}{\partial r} - v\mathbf{r}w = \frac{\partial}{\partial z} \left(r\mathbf{m} \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(r\mathbf{m} \frac{\partial w}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{m}w}{r}, \quad (4.1)$$

onde w é a vorticidade.

b) Conservação da energia

$$\frac{\partial(r\mathbf{r}C_p T)}{\partial t} + \frac{\partial(rv\mathbf{r}C_p T)}{\partial r} + \frac{\partial(rurC_p T)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} \left(rk \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(rk \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sum_{l=1}^L r\Delta h_l \dot{W}_l''', \quad (4.2)$$

onde Δh_l é o calor de reação para a reação l e \dot{W}_l'' é a taxa de consumo das espécies oxidadas na reação l .

c) Conservação das espécies

$$\frac{\partial(r\hat{r}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(rv\hat{r}_i)}{\partial r} + \frac{\partial(ru\hat{r}_i)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} \left(rD_i \frac{\partial \hat{r}_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(rD_i \frac{\partial \hat{r}_i}{\partial z} \right) + \sum_{l=1}^L rC_{il}\dot{W}_l'' , \quad (4.3)$$

onde $i=1, NS$ e,

C_{il} = coeficiente estequiométrico para a produção da espécie i na reação l .

\hat{r}_i = fração de massa da espécie i .

NS é o número de espécies consideradas.

Para a fase sólida, as equações consideradas são:

d) Conservação da massa

$$\frac{\partial m_p}{\partial t} = - \int \sum_{m=1}^M \dot{W}_m'' dA - \sum_{n=1}^N \dot{W}_n , \quad (4.4)$$

onde \dot{W}_m'' é a taxa de oxidação do coque baseado na área superficial externa A e \dot{W}_n é taxa de devolatilização da reação n . M e N são o número de reações heterogêneas para combustão do coque e combustão dos voláteis respectivamente.

e) Conservação da energia

$$m_p C_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \int \sum_{m=1}^M \Delta h_m \dot{W}_m'' dA + \sum_{n=1}^N \Delta h_n \dot{W}_n + \int k \frac{\partial T}{\partial r} dA + \mathbf{e}_p \mathbf{s} A (T_w^4 - T_p^4) . \quad (4.5)$$

As reações usadas no modelo para a fase gasosa são:



A modelagem utiliza coeficientes cinéticos dados por Westbrook e Dryer (1981) e as taxas de reação por mol de combustível / $cm^3 \cdot s$ são

$$r_1 = 2,8 \cdot 10^9 C_{CH_4}^{-0,3} C_{O_2}^{1,3} \exp(-48400 / RT) , \quad (4.10)$$

$$r_2 = 2,4 \cdot 10^{11} C_{C_6H_6}^{-0,1} C_{O_2}^{1,85} \exp(-30000 / RT) , \quad (4.11)$$

$$r_3 = 10^{14,6} C_{CO} C_{O_2}^{0,25} C_{H_2O}^{0,5} \exp(-40000 / RT), \quad (4.12)$$

$$r_4 = 5.10^8 C_{CO_2} \exp(-40000 / RT). \quad (4.13)$$

As reações heterogêneas utilizadas pelo modelo são:



onde as taxas de reação são dadas por Field *et al.* (1967) e por Mon e Amundson (1978), respectivamente em g/cm^2s , como

$$\begin{aligned} r_{c1} &= 2,23 \cdot 10^4 C_{O_2} \exp(-35700 / RT), \\ r_{c2} &= 4,819 \cdot 10^{11} C_{CO_2} \exp(-59300 / RT). \end{aligned} \quad (4.15)$$

O método numérico utilizado para resolver o sistema de equações é o de diferenças finitas, onde um esquema implícito de direção alternada com linearização de Newton dos termos não lineares é utilizado, e diferenças centrais de 2ª ordem para os termos convectivos e difusivos. A equação da função corrente é desacoplada da equação da vorticidade e são resolvidas pelo método Gauss-Seidel em três a cinco iterações, aproximadamente. É utilizada uma malha adaptativa que conserva o número de volumes.

São analisados, tendo como base um caso de referência, a temperatura na superfície da partícula, concentração de O_2 na superfície da partícula, liberação dos voláteis, as concentrações de CO e CO_2 no meio gasoso, além de outras.

Os autores afirmam que embora o modelo tenha muitas simplificações, ele descreve de forma satisfatória a devolatilização e a combustão do coque. As simulações 1-D e 2-D mostraram pequena diferença para o processo de devolatilização.

O modelo prediz que os voláteis queimam numa região que se estende a vários diâmetros da partícula e que mesmo durante o pico de devolatilização, uma pequena quantidade de oxigênio penetra na superfície da partícula. Durante a oxidação do coque, uma pequena quantidade de CO é oxidado para CO_2 próximo à partícula, mas este fato não influenciou significativamente a temperatura nesta região.

4.2 Modelo de Veras *et al.* (1996)

Este modelo numérico foi desenvolvido por Veras *et al.* (1996) e usado para calcular os efeitos de transferência de calor e massa na “camada limite” de uma única partícula de carvão

em combustão e foi estendido à análise das tendências para o caso da pressão ser aumentada bem acima das condições atmosféricas.

O modelo considera que:

- A temperatura da partícula é dependente do tempo e varia radialmente no interior da mesma;
- A partícula é dividida em cascas de modo que a temperatura local é usada para as reações de pirólise;
- A devolatilização ocorre com a redução da densidade e liberação dos voláteis e é considerada instantânea;
- Depois de cada passo no tempo, o consumo de carbono é usado para calcular a regressão superficial pelo método Newton-Raphson;
- Os dados atualizados em cada interface dos volumes são usados para definir uma nova malha, e a integração prossegue;
- Assim que o oxigênio alcança a superfície da partícula, a pirólise e a combustão do coque podem ocorrer simultaneamente;
- A radiação das paredes do reator é quantificada na transferência de calor na partícula;
- A radiação da fuligem é desprezada;
- Os coeficientes de transporte para o gás são baseados na teoria cinética dos gases;
- O calor específico é dado como uma função polinomial da temperatura;
- O modelo de devolatilização utilizado é o de Kobayashi *et al.* (1976);
- Para as reações homogêneas o mecanismo simplificado utilizado é o proposto por Westbrook e Dryer (1981);
- Os voláteis são representados apenas por CH_4 e C_6H_6 ;
- A oxidação do coque (reação heterogênea) é feita utilizando o modelo apresentado por Monson *et al.* (1995), para 4 níveis de pressão;
- Abaixo de 1400 K a produção de CO_2 é muito maior que CO e acima de 2200 K, apenas a produção de CO é esperada.

As principais equações utilizadas pelo modelo são:

a) Conservação da massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho u) = 0 . \quad (4.16)$$

b) Conservação das espécies

$$\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}t}(\mathbf{r}Y_k) + \frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r}(r^2 \mathbf{r}uY_k) = -\frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r}(r^2 \mathbf{r}D_{km} \frac{\mathcal{I}Y_k}{\mathcal{I}r}) + \dot{w}_k \mathbf{m}_k, \quad (4.17)$$

onde \dot{w}_k é a velocidade de produção de espécies e k é a espécie.

c) Conservação da energia para o gás

$$\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}t}(C_g \mathbf{r}T_g) + \frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r}(r^2 u C_g \mathbf{r}T_g) = \frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r} \left(r^2 k_g \frac{\mathcal{I}T_g}{\mathcal{I}r} \right) - \sum_{k=1}^{NS} \Delta h_k \dot{w}_k, \quad (4.18)$$

onde Δh_k é o calor de combustão ou devolatilização e NS é o número de espécies.

d) Quantidade de movimento

$$\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}t}(\mathbf{r}u) + \frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r}(r^2 \mathbf{r}uu) = \frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r} \left(r^2 \mathbf{m} \frac{\mathcal{I}u}{\mathcal{I}r} \right) - \frac{\mathcal{I}P}{\mathcal{I}r}. \quad (4.19)$$

e) Equação de estado

$$P = \mathbf{r}RT_g \sum_{k=1}^{NS} \frac{Y_k}{\mathbf{m}_k}. \quad (4.20)$$

Para a fase sólida utiliza as seguintes equações:

f) Conservação da massa

$$\frac{\mathcal{I}\mathbf{r}_p}{\mathcal{I}t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r}(r^2 \dot{m}_v), \quad (4.21)$$

onde \dot{m}_v é o fluxo de massa da matéria volátil.

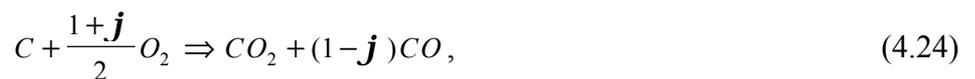
g) Conservação da energia

$$\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}t}(C_p \mathbf{r}_p T_p) + \frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r}(r^2 u C_g \mathbf{r}T_g) = \frac{1}{r^2} \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}r} \left(r^2 k_p \frac{\mathcal{I}T_p}{\mathcal{I}r} \right) + \frac{\mathcal{I}\mathbf{r}_p}{\mathcal{I}t} \Delta h_d. \quad (4.22)$$

h) Consumo de carbono

$$\dot{S} = A_c \exp(-E_c / RT_p) P_{O_2}^{0,5}. \quad (4.23)$$

i) Reação de formação de CO_2 e CO



onde a razão j de formação de CO para CO_2 é dada por

$$\frac{1-j}{j} = A_c \exp(-E_c / RT_p). \quad (4.25)$$

Condições apropriadas iniciais e de contorno são estabelecidas. A discretização das equações é feita pelo método descrito por Patankar (1980), resultando num sistema de equações algébricas não-lineares que é resolvida iterativamente pelo algoritmo de Thomas (TDMA). O algoritmo SIMPLER é empregado em uma malha desencontrada para o cálculo do campo de velocidades. Quando as reações começam a acontecer, o número médio de iterações varia de 100 a 1000 em cada passo. O tempo computacional gasto varia entre 5 e 15 horas para 90% da massa da partícula queimada em uma HP-700.

A partícula é dividida em 20 cascas ou volumes de controle, e a camada limite em 80 cascas, na qual a concentração, a temperatura e outras propriedades são distintas do gás estagnado. A camada limite se estende até a 40 vezes o raio da partícula.

As simulações foram feitas para dois tipos diferentes de carvão. Um terceiro combustível também foi investigado para checar os parâmetros gerais das reações heterogêneas. A queima foi simulada para diferentes temperaturas e pressões. São discutidos o aparecimento dos voláteis, o consumo de massa, a fração de massa do gás, a formação de CO e CO_2 , a distribuição de temperatura na “camada limite”. São comparados resultados numéricos e experimentais para dois tipos de carvão, apresentando boa concordância com os dados experimentais.

De acordo com o modelo, ocorre um aumento na velocidade de reação com o incremento na pressão parcial de O_2 , no entanto, não na proporção esperada. Identificou-se, neste caso, uma aproximação para a difusão controlada. Eles estabelecem ainda a existência de um tamanho ideal de partícula e que o modelo representa uma boa tentativa de descrição global da queima de uma única partícula de carvão sob pressão.

4.3 Modelo de Saastamoinen *et al.* (1993)

O estudo de Saastamoinen *et al.* (1993) dedica-se a estudar teórica e experimentalmente a pirólise simultânea à combustão do coque para partículas de carvão e turfa com diâmetros menores que 500 μm num escoamento com temperaturas que variam de 700 até 1.100 $^{\circ}C$ com 21% de oxigênio em conteúdo volumétrico.

A pirólise simultânea com a oxidação do coque ocorre quando o oxigênio alcança a superfície da partícula e o coque durante a fase de devolatilização. A sobreposição da combustão homogênea e heterogênea é favorecida pela baixa temperatura e alto conteúdo de oxigênio, bem

como pela redução do tamanho da partícula. Um método simplificado de cálculo da pirólise simultânea à oxidação do coque é apresentado. Os cálculos mostram, que sob certas condições, um máximo de taxa de combustão pode ser alcançada com um tamanho específico de partícula, uma vez que a combustão homogênea é mais rápida relativamente à combustão heterogênea.

O conteúdo das amostras de carbono levadas a diferentes partes do forno foi bastante constante para conversões de combustível em até 80%. Uma razão para este resultado era a distribuição de partículas por tamanho, uma vez que as amostras consistiam em partículas de diferentes tamanhos e grau de combustão. A influência da estequiometria e o tipo de carvão também foram estudados. Eram esperadas como mais importantes as reações heterogêneas em condições de misturas pobres.

A pirólise simultânea à oxidação também pode ocorrer em condições de altas temperaturas, mas experimentalmente as temperaturas foram variadas de 700 a 1100 °C.

Foi assumido que a devolatilização ocorre uniformemente dentro da partícula e que o coque queima como uma partícula encolhendo, porém, pirólise e combustão do coque podem acontecer simultaneamente se um pouco de oxigênio alcança a superfície da partícula durante a pirólise.

A radiação da fuligem é desprezada, o gás ao redor da partícula é transparente e a camada que contém CO_2 e H_2O ao redor de uma única partícula é opticamente fina.

A velocidade do gás no reator era de 5,0-5,2 m/s e o tempo máximo de permanência da partícula foi de 400 ms. A partícula era composta por resíduos (vários compostos), matéria volátil e carbono fixo.

O modelo faz uso das seguintes equações:

a) Conservação da energia da para o gás

$$r_g C_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_g r^2 \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) - \frac{C_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \dot{m}'' T_g) + q''' , \quad (4.26)$$

onde \dot{m}'' é o fluxo de massa por unidade de área e q''' é o calor gerado por unidade de volume.

b) Conservação das espécies

$$r_g \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r_g D_i r^2 \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \dot{m}'' Y_i) + \dot{m}_i''' , \quad (4.27)$$

onde \dot{m}_i''' é um termo fonte de massa por unidade de volume.

Os termos fontes das Eqs. (4.26) e (4.27) são removidos pela aplicação da transformação de Schwab-Zeldovich obtendo-se a equação genérica

$$\mathbf{r}_g \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mathbf{r}_g D_g r^2 \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \dot{m}'' \mathbf{f}_i), \quad (4.28)$$

onde $\mathbf{f}_0 = C_g (T_g - T_{g\infty}) + \Delta H_V (Y_V - Y_{V\infty}),$ (4.29)

$$\mathbf{f}_1 = C_g (T_g - T_{g\infty}) + f_V \Delta H_V (Y_o - Y_{o\infty}), \quad (4.30)$$

$$\mathbf{f}_2 = (Y_V - Y_{V\infty}) - f_V (Y_o - Y_{o\infty}), \quad (4.31)$$

$$\mathbf{f}_3 = (Y_p - Y_{p\infty}) + (1 + f_V)(Y_o - Y_{o\infty}), \quad (4.32)$$

ΔH_V é o calor de combustão e f_V será dado pela Eq. (4.35);

A solução da equação (4.28) é dada, então, como

$$\frac{\mathbf{f}_i}{\mathbf{f}_{is}} = \frac{1 - \exp(-\dot{m}_s'' r_p^2 / \mathbf{r}_g D_g r)}{1 - \exp(-\dot{m}_s'' r_p^2 / \mathbf{r}_g D_g)}, \quad (4.33)$$

onde r_p é o raio da partícula; r é a distância radial do seu centro e s denota superfície da partícula.

c) Relação entre os termos fonte

$$\frac{\dot{m}_V''}{f_V} = -\dot{m}_0'' = \frac{\dot{m}_p''}{1 + f_V} = \frac{q''}{f_V \Delta H_V}. \quad (4.34)$$

d) Razão estequiométrica combustível/oxigênio

$$f_V = \frac{Y_V}{\frac{1}{f} - \frac{1 - Y_V}{f_f}}, \quad (4.35)$$

onde $f_f = 0,375$ se o coque consiste somente de carbono.

e) Coeficiente de transferência de calor

$$h = \frac{\dot{C}_s''}{[\exp(\dot{C}_s'' r_p / \mathbf{I}_g)] - 1}. \quad (4.36)$$

f) Localização da chama R_f

$$R_f = \frac{\dot{m}_s r_p^2 / \mathbf{r}_g D_g}{\ln(1 + f_V Y_{o\infty})}. \quad (4.37)$$

g) Fluxo de massa de voláteis que atingem a chama na superfície da partícula

$$\dot{m}_{sc}'' = \frac{\mathbf{r}_g D_g}{r_p} \ln(1 + f_V Y_{o\infty}). \quad (4.38)$$

h) Fluxo superficial de massa dos voláteis

$$\dot{m}_V'' = \frac{r}{3} \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \quad (4.39)$$

i) É assumido que a devolatilização obedece à equação de Arrhenius

$$\frac{-d\mathbf{r}}{dt} = A_V \exp(-E_V / R_u T_p) (\mathbf{r} - \mathbf{r}_f). \quad (4.40)$$

j) Equação do raio crítico da partícula (abaixo do qual devolatilização e combustão do coque ocorrem simultaneamente)

$$R_c = \exp(E_V / 2R_u T_s) \sqrt{\frac{3\mathbf{r}_g D_g}{A_V (\mathbf{r} - \mathbf{r}_f)} \ln(1 + f_V Y_{o\infty})}. \quad (4.41)$$

l) Equação da conservação da energia para a partícula

$$\frac{1}{3} \mathbf{r} C_p r_p \frac{dT_s}{dt} + h(T_s - T_g) + \mathbf{e} \mathbf{s} (T_s^4 - T_w^4) + \mathbf{r} \Delta H_c \frac{dr_p}{dt} + (\Delta H_V - l_V) \frac{r_p}{3} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = 0. \quad (4.42)$$

m) Equação para combustão do coque

$$-\frac{\mathbf{r} dr_p}{dt} = A_c Y_{os}^n \exp(-E_c / R_u T_p), \quad (4.43)$$

onde n é a ordem da reação.

n) Fração mássica de oxigênio na superfície da partícula

$$Y_{os} = \exp(-\dot{m}_s'' r_p / \mathbf{r}_g D_g) Y_{o\infty} - [1 - \exp(-\dot{m}_s'' r_p / \mathbf{r}_g D_g)] B, \quad (4.44)$$

onde \dot{m}_s'' é a velocidade total de combustão e $B = \left(\frac{\dot{m}_V''}{f_V \dot{m}_s''} + \frac{\dot{m}_C''}{f_C \dot{m}_s''} \right)$.

o) Razão estequiométrica combustível/oxigênio para a combustão heterogênea

$$f_C = \frac{1}{\frac{1-b}{f_V} + \frac{b}{f_f}}, \quad (4.45)$$

onde $b = \frac{\mathbf{r}_f}{\mathbf{r}}$.

p) Taxa de combustão total

$$\dot{m}_s'' = \dot{m}_V'' + \dot{m}_C'' = -\frac{\mathbf{r} dr_p}{dt} - \frac{r_p}{3} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{r}_g D_g \frac{Sh}{2r_p} \ln \left(\frac{Y_{o\infty} + B}{Y_{os} + B} \right). \quad (4.46)$$

q) Massa transiente normalizada com redução simultânea da densidade

$$\frac{m}{m_o} = \frac{\mathbf{r}}{\mathbf{r}_o} \left(\frac{r_p}{r_0} \right)^3. \quad (4.47)$$

Parâmetros cinéticos para a fase gasosa foram utilizados para a combustão de voláteis ao redor da partícula. As equações da energia e de conservação das espécies no estado transiente ao redor da partícula foram resolvidas numericamente.

A combustão dos voláteis não ocorre numa pequena camada ao redor da partícula, mas em uma ampla área. O oxigênio atinge um patamar mínimo durante a pirólise depois da qual sobe a um valor quase fixo para a combustão do coque, mas nos testes, o conteúdo de oxigênio excedeu a zero durante a devolatilização; isto implica simultaneidade entre pirólise e devolatilização.

O trabalho analisa ainda o tamanho crítico da partícula, abaixo do qual pirólise e devolatilização ocorrem simultaneamente. A temperatura da partícula é uniforme, mas varia com

o tempo. Examina também a oxidação simultânea do coque utilizando o modelo película reduzida.

Na combustão de partículas de turfa a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ a temperatura da partícula permanece de 250 à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ maior que a temperatura do gás durante a combustão. O tempo total de combustão foi de 250 ms .

As curvas de perda de massa concordam significativamente com os valores medidos, mas as temperaturas calculadas são mais altas que as medidas. Os autores discutem e argumentam a necessidade de considerar a devolatilização e a combustão simultânea do coque. O modelo prediz paradoxalmente que o tempo de combustão de uma partícula de $30\text{ }\mu\text{m}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ é maior que uma partícula de $50\text{ }\mu\text{m}$ à mesma temperatura. Segundo os autores, isto acontece, pois a partícula maior alcança uma temperatura mais alta, aumentando a taxa de pirólise.

Para temperaturas menores que $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a suposição usual do mecanismo de dois graus para a combustão da partícula com sucessiva pirólise e combustão, não é necessariamente válida. Existem evidências teóricas e experimentais de existência de um tamanho ótimo de partículas para uma velocidade máxima de combustão sob certas condições.

4.4 Modelo de Tang e Ohtake (1988)

O modelo de Tang e Ohtake (1988) inclui simultaneamente vários tamanhos de partícula e foi utilizado para introduzir maiores detalhes no mecanismo de reações químicas que envolvem a combustão de carvão pulverizado, logo após a liberação da matéria volátil. Um mecanismo detalhado de reações é utilizado, onde são incluídas 72 reações elementares com 25 espécies químicas incluindo hidrocarbonetos, NH_3 , HCN , CN , NO e outras espécies importantes para a produção e redução de NO .

O modelo considera:

- O escoamento unidimensional para o gás, para a fase sólida e conservação das espécies. Considera a transferência de calor por radiação e por convecção;
- Na evolução da matéria volátil, reações homogêneas e heterogêneas são incluídas;
- As partículas são esféricas, de vários tamanhos e de composição uniforme;
- Tanto a devolatilização como as reações heterogêneas ocorrem uniformemente em toda a superfície;
- A partícula não incha, mas contrai-se de acordo com o grau de combustão e ou devolatilização;
- O gás e as partículas têm a mesma velocidade, e não há interação entre partículas;

- A matéria volátil é considerada como uma mistura de C_2H_4 , CO , H_2 , HCN e NH_3 ;
- A partícula não contém substâncias inertes e a temperatura é uniforme em todo o seu volume;

O trabalho lista todas as reações utilizadas bem como as suas constantes de velocidade e ainda as propriedades do carvão utilizado;

As principais equações apresentadas no modelo são:

a) Continuidade

$$ru + \sum_i m_{pj} N_j = Const., \quad (4.48)$$

onde N é o número de partículas e j é o índice de classificação da partícula por tamanho.

b) Conservação das espécies

$$ru \frac{dY_i}{dx} = \frac{d}{dx} \left(rD_i \frac{dY_i}{dx} \right) + \sum_i w_i m_i, \quad (4.49)$$

onde w_i é a velocidade de reação volumétrica.

c) Conservação da energia para a partícula

$$m_{pj} u C_p \frac{dT_{pj}}{dx} = A_{pj} s e (T_w^4 - T_{pj}^4) + A_{pj} h_j (T_g - T_{pj}) + F_v \Delta H_v + \sum_i w_{si} \Delta H_{fi}, \quad (4.50)$$

onde F_v é velocidade de evolução da matéria volátil de uma única partícula; w_s é a velocidade de reação superficial e ΔH_v e ΔH_f são o calor de devolatilização e formação, respectivamente.

d) Conservação da energia para o gás

$$ru C_p \frac{dT_g}{dx} = \frac{d}{dx} \left(k \frac{dT_g}{dx} \right) + \sum_j N_j A_{pj} h_j (T_{pj} - T_g) + L_w h_w (T_w - T_g) + \sum_i w_i \Delta H_{fi} \quad (4.51)$$

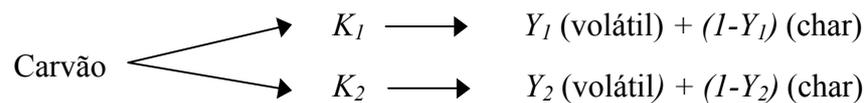
e) Equação de estado

$$P = r R_g T_g; \quad R_g = \frac{R_u}{m_m}, \quad m_m = \sum_i r_i m_i \quad (4.52)$$

Tabela 1: Reações heterogêneas e seus coeficientes A , n e E utilizadas no modelo de Tang e Ohtake (1988).

Reações	A	n	E
I) $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	$2,67 \cdot 10^1$	1	$6483 \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s})$
II) $C + CO_2 = 2CO$	$4,90 \cdot 10^{-8}$	0	$29790 \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s})$
III) $C + NO = \frac{1}{2}N_2 + CO$	$4,18 \cdot 10^4$	0	17460 s^{-1}
IV) $CO + NO = \frac{1}{2}N_2 + CO_2$			$-n_{CO} = \frac{k_{iii}P_{NO}(k_{ii}P_{CO} + k_i)}{k_{iii}P_{NO} + k_{ii}P_{CO} + k_i} \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s})$
IV _i) $C(O) = CO$			$k_i = 1,5 \cdot 10^{-3} \exp(-20110/T) \text{ mol}/(\text{cm}^2\text{s})$
IV _{ii}) $CO + C(O) = CO_2 + C_f$			$k_{ii} = 7,33 \cdot 10^{-7} \exp(-9550/T) \text{ mol}/\text{cm}^2\text{s}/\text{kPa}$
IV _{iii}) $NO + C_f = C(O) + (1/2)N_2$			$k_{iii} = 2,08 \cdot 10^{-4} \exp(-13074/T) \text{ mol}/\text{cm}^2\text{s}/\text{kPa}$

e) Devolatilização segundo o modelo de Kobayashi (1976).



Onde

$$Y_1 = 0,39 \text{ e } K_1 = 3,7 \cdot 10^5 \exp(-8858/T_p), \tag{4.53}$$

$$Y_2 = 0,8 \text{ e } K_2 = 1,46 \cdot 10^{13} \exp(-30196/T_p). \tag{4.54}$$

f) As reações heterogêneas utilizadas e suas constantes A , n e E são dadas na Tab. 1, onde $C(O)$ é o oxigênio quimisorvido pela superfície e C_f é o carbono ativo local.

g) Taxa de reação superficial

$$W_S = \frac{1}{\frac{1}{k_{si}} + \frac{1}{a_i}} N_i, \quad (4.55)$$

onde k_s é a constante de velocidade de reação superficial e a é o coeficiente de transferência de massa.

O modelo determina que a partícula se aquece no início somente por radiação e depois por convecção. Em seguida a temperatura da partícula torna-se bastante alta e os voláteis são liberados.

Os gases dificilmente atingem uma temperatura maior do que da partícula. A diferença de temperatura entre ambos é maior que 300 K na região de difícil incremento da temperatura. A concentração de *NO* cresce rapidamente com a combustão da matéria volátil principalmente. Determina também a concentração final de *NO* como função do diâmetro da partícula. Os níveis de temperatura são quase constantes para cada simulação. A fração de combustível, a razão de massa entre carbono fixo e matéria volátil também afetam a produção de *NO*.

Os resultados obtidos pelas simulações concordam com os experimentais, fora algumas discrepâncias que ainda persistem. Os autores citam algumas causas do fato como simplificações, reações e fatores desconhecidos. As simulações admitem apenas pressão igual a atmosférica e o método numérico de resolução é omitido.

Como se pode ver, nesta pequena revisão realizada especificamente para modelos importantes encontrados na literatura, existe ainda uma grande diversidade na formulação dos modelos e algumas lacunas relacionadas ao conhecimento global da combustão de carvão pulverizado podem ainda ser estudadas numericamente. Isto justifica os objetivos indicados na introdução e as contribuições a que se propõe este trabalho.

Tendo como base a revisão realizada, propõe-se neste trabalho um modelo matemático que considera a diversidade da composição das partículas de carvão, a umidade no interior da mesma, a variação da massa específica durante a fase de combustão, a injeção de água fria no meio reagente, a calcinação e a sulfatação de pedra calcária, mecanismos detalhados de reações, além de todos os processos físico-químicos necessários ao melhor entendimento deste intrincado fenômeno.

CAPÍTULO 5

MODELO MATEMÁTICO

No capítulo 3, foram efetuadas considerações a respeito das hipóteses e simplificações efetuadas na composição do modelo desenvolvido neste trabalho. A modelagem física elaborada naquele momento será agora concretizada na forma de equações matemáticas. Todas as equações utilizadas serão estabelecidas de maneira a proporcionar o pleno entendimento das mesmas. Algumas manipulações algébricas serão necessárias naqueles sub-modelos acoplados ao modelo global. Isto é necessário para que se mantenha o modelo universal em relação às reações e substâncias consideradas. Este cuidado torna o código independente tanto do número de reações a serem adotadas quanto do número de espécies a serem consideradas. Esta é uma das mais importantes características deste modelo e não é comum na literatura pesquisada.

Inicia-se a apresentação das equações que compõem o modelo com a equação de conservação das espécies na forma generalizada.

5.1 Equação de Conservação das Espécies

Para a dedução das equações descritas a seguir, considera-se a necessidade da utilização de um pequeno volume de controle, o qual é denominado de pequeno reator não estacionário de mistura perfeita (Krioukov *et al.*, 1997), que se move por todo o domínio de integração, conforme Fig. 7.

Este pequeno reator tem as seguintes propriedades: a mistura reagente tem composição, temperatura e pressão homogêneas; o volume do reator pode trocar calor com o meio ambiente; é admitida a entrada (\dot{m}^+) e saída (\dot{m}^-) de substâncias de modo a considerar $\dot{m}^+ \neq \dot{m}^-$, inclusive.

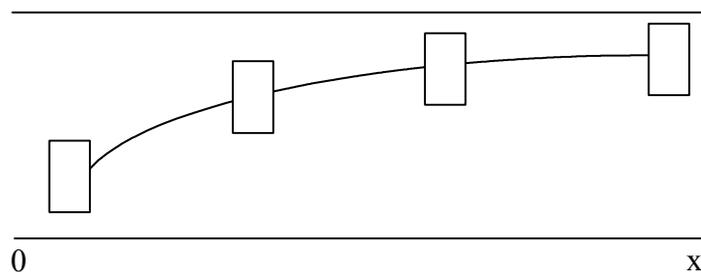


Figura 7 - Esquema do movimento do reator não estacionário no canal

Tendo-se em mente os princípios estabelecidos para a cinética química detalhada (Krioukov *et al.*, 1997), pode-se imaginar um sistema reagente composto de n substâncias individuais A_1, A_2, \dots, A_n entre as quais ocorrem m reações elementares reversíveis, indicadas por

$$\sum_i \mathbf{n}'_{ij} A_i \rightleftharpoons \sum_i \mathbf{n}''_{ij} A_i \quad i=1\dots n, j=1\dots m, \quad (5.1)$$

onde \mathbf{n}'_{ij} são os coeficientes estequiométricos dos reagentes e \mathbf{n}''_{ij} são os coeficientes estequiométricos dos produtos.

A taxa de variação na concentração da substância i da reação j é determinada de acordo com a lei de "ação de massas" (Kanury, 1994) pelas expressões:

a) Sentido direto:

$$W_{ij}^+ = (\mathbf{n}''_{ij} - \mathbf{n}'_{ij}) k_j^+ \prod_q C_q^{\mathbf{n}'_{ij}}. \quad (5.2)$$

b) Sentido inverso:

$$W_{ij}^- = (\mathbf{n}'_{ij} - \mathbf{n}''_{ij}) k_j^- \prod_q C_q^{\mathbf{n}''_{ij}}, \quad (5.3)$$

onde C_q é a concentração molar da substância q na mistura reagente, k_j^+ e k_j^- são as constantes de velocidade da reação j (direta e inversa) e são dadas na forma de Arrhenius

$$k_j = A_j T^{n_j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \quad (5.4)$$

onde A_j, n_j e E_j são constantes do meio reagente.

Assim a variação de concentração num volume de controle, é dada em Krioukov *et al.* (1997) por

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \sum_j W_{ij}^+ + \sum_j W_{ij}^- + \frac{\dot{m}_i^+}{V} - \frac{\dot{m}_i^-}{V}, \quad (5.5)$$

onde n_i é o número de moles da substância i no reator e \dot{m}_i^+ e \dot{m}_i^- são as vazões molares, positiva e negativa da substância " i " no reator.

As grandezas \dot{m}_i^+ e \dot{m}_i^- são termos fonte utilizadas na simulação de reações de troca de massa, uma vez que \dot{m}_i^+ é independente da concentração deste componente dentro do reator pois representa uma reação irreversível de ordem zero e \dot{m}_i^- depende da concentração da substância i , geralmente de 1ª ordem.

Desta forma pode-se considerar que no meio reagente, além das reações químicas (5.1), podem ocorrer ainda “*r*” reações unilaterais que imitam o intercâmbio de massa

$$\sum_i \mathbf{n}'_{is} A_i \rightarrow \sum_i \mathbf{n}''_{is} A_i \quad s = (m+1) \dots (m+r), \quad (5.6)$$

Com isso pode-se passar as parcelas \dot{m}_i^+ e \dot{m}_i^- sob o símbolo \sum nas Eqs. (5.5). E, para que possa escrevê-las numa forma mais reduzida, admite-se que

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_{ij} &= \mathbf{n}''_{is} - \mathbf{n}'_{is}; & \mathbf{n}_{ij} &= \mathbf{n}'_{is}; & j &= s; & s &= 1 \dots m, \\ \mathbf{n}_{ij} &= \mathbf{n}'_{is} - \mathbf{n}''_{is}; & \mathbf{n}_{ij} &= \mathbf{n}''_{is}; & j &= s+m; & s &= 1 \dots m, \\ \mathbf{n}_{ij} &= \mathbf{n}''_{is} - \mathbf{n}'_{is}; & \mathbf{n}_{ij} &= \mathbf{n}'_{is}; & j &= s+m; & s &= (m+1) \dots (m+r). \end{aligned} \quad (5.7)$$

De acordo com estas designações as direções diretas têm os números $j=1 \dots m$; as direções inversas $j=(m+1) \dots 2m$ e as reações de troca de massa $j=(2m+1) \dots (2m+r)$.

Desta maneira pode-se escrever as equações de conservação das espécies (5.5) na forma

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \sum_j \mathbf{n}_{ij} k_j \left(\prod_q C_q^{n_{qj}} C^{m_j} \right) \quad j=1 \dots (2m+r); i, q=1 \dots n \quad (5.8)$$

onde $C_q = \frac{P_q}{RT}$ é a concentração molar da substância q na composição; P_q é a pressão parcial da substância q e m_j é o índice de participação da partícula catalítica M na reação j ($m_j=1$ ou $m_j=0$).

Segundo Krioukov *et al.* (1997), deve-se passar as Eqs. (5.8) para frações molares r_i , com o objetivo de simplificar o algoritmo e o aplicativo e reduzir o volume de cálculos. Pode-se então definir que

$$r_i = \frac{n_i}{N}; \quad N = \sum_i n_i; \quad C_i = \frac{r_i P}{R_u T}; \quad C = \frac{N}{V}; \quad (5.9)$$

e escrever

$$\frac{1}{V} \frac{d(r_i N)}{dt} = \frac{N}{V} \frac{dr_i}{dt} + \frac{r_i}{V} \frac{dN}{dt} = \sum_j \mathbf{n}_{ij} k_j \left(\prod_q C_q^{n_{qj}} \right) C^{m_j}. \quad (5.10)$$

Como temos q equações da forma de (5.10), o somatório delas produz

$$0 + \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \sum_q \sum_j \mathbf{n}_{qj} k_j \left(\prod_q C_q^{n_{qj}} \right) C^{m_j}. \quad (5.11)$$

Substituindo a Eq. (5.11) na Eq. (5.10) vem

$$C \frac{dr_i}{dt} = \sum_j \mathbf{n}_{ij} K_j \left(\prod_q C_q^{n_{qj}} \right) C^{m_j} - r_i \sum_q \sum_j \mathbf{n}_{qj} K_j \left(\prod_q C_q^{n_{qj}} \right) C^{m_j}, \quad (5.12)$$

ou ainda

$$\frac{dr_i}{dt} = \sum_j \mathbf{n}_{ij} k_j \left(\frac{P}{RT} \right)^{\bar{m}_j} \prod_q r_q^{n_{qj}} - r_i \sum_q \sum_j \mathbf{n}_{qj} k_j \left(\frac{P}{RT} \right)^{\bar{m}_j} \prod_q r_q^{n_{qj}}, \quad (5.13)$$

onde $\bar{m}_j = m_j - 1 + \sum_q n_{qj}$, $j = 1 \dots (2m + r)$, $i, q = 1 \dots n$.

As equações (5.13) são equações diferenciais não lineares que só podem ser integradas por métodos numéricos. Por este motivo, erros de arredondamento poderão levar ao aparecimento de r_i negativos, o que poderia ocasionar a interrupção do cálculo. Assim é conveniente que se faça uma substituição de variáveis (Krioukov *et al.*, 1997) da seguinte forma

$$\mathbf{g}_i = -\ln r_i. \quad (5.14)$$

Então as equações (5.13) ficam

$$\frac{d\mathbf{g}_i}{dt} = -e^{\mathbf{g}_i} \sum_j \mathbf{n}_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j \mathbf{n}_{qj} \Omega_j \quad i, q = 1 \dots n, \quad (5.15)$$

onde $\Omega_j = k_j \left(\frac{P}{RT} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_q n_{qj} \mathbf{g}_q \right)$ e $j = 1 \dots (2m + r)$.

Fazendo $W = \frac{dx}{dt}$, tem-se

$$\frac{d\mathbf{g}_i}{dx} = \frac{1}{W} \left(-e^{\mathbf{g}_i} \sum_j \mathbf{n}_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j \mathbf{n}_{qj} \Omega_j \right) \equiv f_{\mathbf{g}_i}. \quad (5.16)$$

Por este sistema (Eqs. 5.16) são calculadas as \mathbf{g}_n grandezas desconhecidas. No entanto, devido a condições de convergência, já citadas anteriormente, deve-se, ainda de acordo com Krioukov *et al.* (1997), escrever uma das equações acima na forma

$$\sum_i r_i = \sum_i e^{-\mathbf{g}_i} = 1. \quad (5.17)$$

Desta maneira, o sistema de equações formado pelas Eqs. (5.16) e (5.17) determina as variáveis relativas a composição gasosa \mathbf{g}_i , isto é, determina as concentrações de todas as “ i ” espécies. Todas as espécies consideradas são descritas na Tab. 8 e as reações consideradas são citadas no apêndice A.

Para a dedução das demais equações que compõem o modelo, necessita-se ainda definir algumas correlações auxiliares. Elas são dispostas a seguir.

Consumo de partículas de carvão por unidade de área

$$G_p = m_p N_p W. \quad (5.18)$$

Número de partículas de carvão que entram no volume de controle por área por segundo

$$N_p W = f_p = const.. \quad (5.19)$$

Consumo total (carvão + oxidante + pedra calcária)

$$G_\Sigma = G_p + G_g + G_{cal} = const.. \quad (5.20)$$

Consumo relativo de água

$$\bar{G}_a = \frac{f_p m_a}{G_\Sigma}. \quad (5.21)$$

Consumo relativo de voláteis

$$\bar{G}_V = \frac{f_p m_V}{G_\Sigma}. \quad (5.22)$$

Consumo relativo de carbono

$$\bar{G}_C = \frac{f_p m_C}{G_\Sigma}. \quad (5.23)$$

Consumo relativo de resíduos

$$\bar{G}_R = \frac{f_p m_R}{G_\Sigma}. \quad (5.24)$$

Utilizando estas correlações e outras definições, a seguir são apresentadas as demais equações do modelo.

5.2 Equação para a secagem da partícula de carvão

Frank-Kamenetski (1989) estabeleceu que a taxa de evaporação de uma gota de água depende de sua temperatura e pode ser escrita como

$$\frac{dm_a}{dt} = \frac{D_{ef} A_a P m_a}{d^* R_u T_p} \ln\left(1 - \frac{P_{sat}(T_p)}{P}\right), \quad (5.25)$$

onde d^* é a espessura da camada limite ao redor da partícula e é igual a $r_p/2$, pois no modelo adota-se $Nu=2$ e $d^* = \frac{r_p}{Nu}$ uma vez que a partícula é esférica; D_{ef} é a difusividade efetiva e A_a é a área da partícula de carvão coberta pela água, portanto proporcional ao percentual de umidade. A equação (5.25) pode ser escrita ainda em função do consumo relativo e de x , como

$$\frac{d\bar{G}_a}{dx} = \frac{Y_a f_p}{WG_\Sigma} \frac{D_{ef} A_a P m_a}{d^* R_u T_p} \ln\left(1 - \frac{P_{sat}(T_p)}{P}\right) \equiv f_a \quad (5.26)$$

5.3 Equação da produção de matéria volátil

No presente trabalho o rendimento da matéria volátil será representado mediante uma modificação no modelo de Kobayashi *et al.* (1976), de modo a considerar conhecida a fração de massa inicial dos voláteis ($m_{v,0}$) e a fração de massa inicial de carbono ($m_{c,0}$) via análise imediata. Isto implica que o rendimento máximo da matéria volátil deve ser igual a sua fração de massa constante na partícula, não dependendo, aqui, da temperatura final como exposto no trabalho de Kobayashi *et al.* (1976). Esta abordagem foi adotada, pois a grande maioria das referências apresenta a análise imediata como uma forma de caracterização do carvão. O poder calorífico do mesmo e o calor de pirólise são determinados de maneira vinculada a esta análise. Por outro lado, durante a simulação da devolatilização e queima deve-se dar atenção à conservação dos átomos. Se o rendimento dos voláteis for variável com a temperatura, este fato pode não ser respeitado, pois, neste trabalho, desconsidera-se as reações que ocorrem no interior da partícula. Além disso, a universalidade do modelo estaria comprometida. Perante esta exposição, pode-se afirmar que a massa não convertida é apenas uma grandeza auxiliar na resolução da equação para o consumo de massa, dada por

$$\frac{dm_v}{dt} = -(m_v + m_c)(0,4K_1 + 0,8K_2), \quad (5.27)$$

onde $K_1 = B_1 \exp(-E_1 / R_u T_p)$ e $K_2 = B_2 \exp(-E_2 / R_u T_p)$; $m_V + m_C$ é a massa atual de carvão seco e livre de cinza (% d.a.f.). Desta maneira a Eq. (5.27) deve ser integrada até o momento em que m_V seja zero. Como o fluxo de Stefan é desconsiderado, quando os níveis de temperatura ultrapassam 1800 K, em atmosfera oxidante, e, como o calor latente do carbono sólido é extremamente alto, impedindo sua eventual vaporização, as reações heterogêneas na superfície da partícula são favorecidas. Por esta razão, mesmo que ainda existam voláteis pesados como, por exemplo: $C_{10}H_5$, não computados na análise imediata, eles queimam com o coque, extinguindo rapidamente com o que restou dos mesmos. O que justifica este procedimento.

$$\text{Multiplicando ambos os membros da Eq. (5.27) por } \frac{f_p}{G_S}, \quad (5.28)$$

temos:

$$\frac{f_p}{G_S} \frac{dm_V}{dt} = -\frac{(m_V + m_C)f_p}{G_S} (0,4K_1 + 0,8K_2),$$

$$\frac{d\bar{G}_V}{dt} = -(\bar{G}_V + \bar{G}_C)(0,4K_1 + 0,8K_2).$$

Como $W = \frac{dx}{dt}$, fazemos finalmente

$$\frac{d\bar{G}_V}{dx} = -\frac{(\bar{G}_V + \bar{G}_C)}{W} (0,4K_1 + 0,8K_2) \equiv f_V. \quad (5.29)$$

Os parâmetros cinéticos B_1 , B_2 , E_1 , E_2 utilizados em K_1 e K_2 são dados em Kobayashi *et al.* (1976) como

$$\begin{aligned} B_1 &= 2.10^5 (1/s) & E_1 &= 104,6.10^6 (J/kmol), \\ B_2 &= 1,3.10^7 (1/s) & E_2 &= 167,4.10^6 (J/kmol). \end{aligned}$$

5.4 Equação do consumo (queima) de carbono

Monson *et al.* (1995) propuseram um modelo global para combustão do coque na superfície externa da partícula, dado por

Tabela 2: Constantes A_{k1} e E_{k1} para a equação do consumo de carbono para 4 níveis de pressão (Monson *et al.*, 1995)

Pressão (atm)	A_{k1} (kg / m ² s atm ^{0,5})	E_{k1} (J/kgmol)
1	17,8	60,21.10 ⁶
5	0,382	14,24.10 ⁶
10	0,227	15,90.10 ⁶
15	0.098	20,51.10 ⁶

$$\frac{dm_C}{dt} = -A_{k1} \exp\left(-\frac{E_{k1}}{R_u T_p}\right) P_{O_2}^{0,5} A_p^C, \quad (5.30)$$

onde P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio, A_p^C é a área ocupada pelo carbono na superfície da partícula, A_{k1} e E_{k1} são parâmetros cinéticos determinados por Monson *et al.* (1995) para 4 níveis de pressão e seus valores são indicados na Tab. 2.

Sabendo-se que a área da superfície da partícula ocupada pelo carbono é

$$A_p^C = \frac{A_p V_C}{V_p}, \quad (5.31)$$

que volume da partícula ocupada pelo carbono é dado por

$$V_C = \frac{m_C}{\rho_C}, \quad (5.32)$$

e ainda que o volume total da partícula é

$$V_p = \sum \frac{m_s}{\rho_s}, \quad (5.33)$$

onde o índice s indica água, carbono, voláteis e resíduos, a área da partícula pode ser determinada por

$$A_p = K_j V_p^{2/3} / f^R, \quad (5.34)$$

onde $K_j = (36p)^{1/3} = 4,835976$ e $f^R = 0,6$ é o fator de rugosidade.

Substituindo-se as Eqs. (5.32), (5.33) e (5.34) na Eq. (5.31), vem

$$A_p^C = \left(K_j \frac{m_C}{r_C} \right) / \left(\sum \frac{m_s}{r_s} \right)^{1/3} f^R. \quad (5.35)$$

Multiplicando-se numerador e denominador pela Eq. (5.28), obtém-se

$$A_p^C = \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} K_j \frac{m_C}{r_C} \right) / \left[\left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{2/3} \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \sum \frac{m_s}{r_s} \right)^{1/3} f^R \right]. \quad (5.36)$$

Substituindo-se a Eq. (5.36) na Eq. (5.30) tem-se

$$\frac{dm_C}{dt} = \frac{-A_{k1} \exp\left(\frac{-E_{k1}}{RT_p}\right) P_{O_2}^{0,5} K_j \left(\frac{\bar{G}_C}{r_C}\right)}{\left(\frac{f_p}{G_\Sigma}\right)^{2/3} \left(\sum_s \frac{\bar{G}_s}{r_s}\right)^{1/3} f^R}. \quad (5.37)$$

Multiplicando-se ambos os membros pela Eq. (5.28) e utilizando $W = \frac{dx}{dt}$, pode-se escrever

$$\frac{d\bar{G}_C}{dx} = -\frac{K_j}{W} P_{O_2}^{0,5} A_{k1} \exp\left(\frac{-E_{k1}}{R_u T_p}\right) \left(\frac{f_p}{G_\Sigma}\right)^{1/3} \left(\frac{\bar{G}_C}{r_C}\right) / \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{r_s}\right)^{1/3} f^R. \quad (5.38)$$

Deve-se salientar que a Eq. (5.38) considera que o carbono reage apenas com O_2 . No entanto, sabe-se que para temperatura mais altas ($\sim 1800\text{ K}$) o carbono pode reagir também com CO_2 . Para considerar este fato, basta acrescentar mais esta reação heterogênea no mecanismo e um segundo termo na Eq. (5.30), que pode ser escrita finalmente como

$$\frac{d\bar{G}_C}{dx} = -\frac{K_j}{W} \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\bar{G}_C}{\mathbf{r}_C} \left[P_{O_2}^{0,5} A_{k1} \exp\left(\frac{-E_{k1}}{R_u T_p} \right) + P_{CO_2}^{0,5} A_{k2} \exp\left(\frac{-E_{k2}}{R_u T_p} \right) \right] \right) / \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{\mathbf{r}_s} \right)^{\frac{1}{3}} f^R \equiv f_C, \quad (5.39)$$

onde A_{k2} e E_{k2} são dados em Hobbs *et al.* (1993) e seus valores são $9,0 \cdot 10^3$ e $2,8514 \cdot 10^8$, respectivamente.

5.5 Equação da formação de cinzas.

A formação de cinza é proporcional à queima do carbono de acordo com a hipótese do consumo volumétrico. Portanto, pode-se escrever o consumo mássico de cinza como

$$\frac{dm_R}{dx} = \frac{dm_C}{dx} \frac{m_R}{\mathbf{r}_R} \frac{\mathbf{r}_C}{m_C}, \quad (5.40)$$

ou ainda,

$$\frac{f_p}{G_\Sigma} \frac{dm_R}{dx} = \frac{f_p}{G_\Sigma} \frac{dm_C}{dx} \left(m_R \frac{f_p}{G_\Sigma} \right) \mathbf{r}_C / \left(\mathbf{r}_R \frac{f_p}{G_\Sigma} m_C \right). \quad (5.41)$$

Como $\frac{f_p}{G_\Sigma} \frac{dm_C}{dx} = f_C$, tem-se finalmente que

$$\frac{d\bar{G}_R}{dx} = f_C \frac{\bar{G}_R}{\bar{G}_C} \frac{\mathbf{r}_C}{\mathbf{r}_R} \equiv f_R. \quad (5.42)$$

5.6 Equação da energia para a partícula de carvão

No cálculo das trocas de calor entre a partícula e o meio, emprega-se a equação dada em Tang e Ohtake (1988) na forma

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{A_p \bar{h} (T_g - T_p) - A_p \mathbf{se} (T_p^4 - T_w^4) + \frac{dm_V}{dt} L_V - (1 - \mathbf{j}) \frac{dm_C}{dt} \frac{\Delta H_{CO}^+}{\mathbf{m}_C} - \mathbf{j} \frac{dm_C}{dt} \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{\mathbf{m}_C}}{C_\Sigma m_p}. \quad (5.43)$$

A qual considera a transmissão do calor por convecção e por radiação, a geração de energia nas reações heterogêneas, evaporação de voláteis e admite condutibilidade térmica (k) dentro da partícula infinitamente grande.

Fazendo-se pequenas adaptações na Eq. (5.43) de modo a considerar a evaporação da umidade e a reação heterogênea do carbono com CO_2 , pode-se escrever

$$\begin{aligned} \frac{dT_p}{dt} = & \frac{A_p \bar{h}(T_g - T_p) - A_p \mathbf{se}(T_p^4 - T_w^4) + \frac{dm_a}{dt} L_a + \frac{dm_V}{dt} L_V}{C_\Sigma (m_a + m_V + m_C + m_R)} + \\ & + \frac{-(1-j) \frac{dm_{C1}}{dt} \frac{\Delta H_{CO}^+}{\mathbf{m}_C} - j \frac{dm_{C1}}{dt} \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{\mathbf{m}_C} - \frac{dm_{C2}}{dt} \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{\mathbf{m}_C}}{C_\Sigma (m_a + m_V + m_C + m_R)}, \end{aligned} \quad (5.44)$$

onde $\frac{dm_{C1}}{dt}$ e $\frac{dm_{C2}}{dt}$ referem-se ao primeiro e segundo termos da Eq. (5.39), respectivamente.

Sendo $W = \frac{dx}{dt}$, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{dT_p}{dx} = & \frac{\frac{A_p}{W} [\bar{h}(T_g - T_p) - \mathbf{se}(T_p^4 - T_w^4)] + \frac{dm_a}{dx} L_a + \frac{dm_V}{dx} L_V}{C_\Sigma (m_a + m_V + m_C + m_R)} \\ & + \frac{-(1-j) \frac{dm_{C1}}{dx} \frac{\Delta H_{CO}^+}{\mathbf{m}_C} - j \frac{dm_{C1}}{dx} \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{\mathbf{m}_C} - \frac{dm_{C2}}{dx} \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{\mathbf{m}_C}}{C_\Sigma (m_a + m_V + m_C + m_R)}. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Da equação (5.34) extrai-se que

$$A_p = K_j \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\bar{G}_a}{\mathbf{r}_a} + \frac{\bar{G}_V}{\mathbf{r}_V} + \frac{\bar{G}_C}{\mathbf{r}_C} + \frac{\bar{G}_R}{\mathbf{r}_R} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (5.46)$$

E, sendo C_Σ o calor específico médio da partícula, pode-se escrever

$$C_\Sigma = \frac{m_a C_a + m_V C_V + m_C C_C + m_R C_R}{m_a + m_V + m_C + m_R} = \frac{\bar{G}_a C_a + \bar{G}_V C_V + \bar{G}_C C_C + \bar{G}_R C_R}{\bar{G}_a + \bar{G}_V + \bar{G}_C + \bar{G}_R}. \quad (5.47)$$

Assim, substituindo-se as Eqs. (5.46) e (5.47) na Eq. (5.45), multiplicando-se e dividindo-se pela Eq. (5.28), e ainda considerando-se o aquecimento dos componentes voláteis, da cinza e da umidade até a temperatura do gás, tem-se

$$\begin{aligned}
 \frac{dT_p}{dx} = & \frac{\frac{K_j}{W} \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{r_s} \right)^{\frac{2}{3}} [\bar{h}(T_g - T_p) - \mathbf{se}(T_p^4 - T_w^4)] + f_a [L_a + C_{p,vap}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma \sum \bar{G}_s} + \\
 & + \frac{f_V [L_V + (T_g - T_p) \sum_i Y_{Vi} C_{P,Vi}] - f_{Cl} \left[(1-\mathbf{j}) \frac{\Delta H_{CO}^+}{m_c} + \mathbf{j} \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{m_c} \right]}{C_\Sigma \sum \bar{G}_s} + \\
 & + \frac{-f_{C2} \left[\frac{\Delta H_{CO_2}^+}{m_c} + \frac{2\Delta H_{CO}^+}{m_c} \right] + f_R (T_g - T_p) \sum_i Y_{Ri} C_{P,Ri}}{C_\Sigma \sum \bar{G}_s} \equiv f_{T_p}.
 \end{aligned} \tag{5.48}$$

Que é a equação da energia da partícula na sua forma final.

5.7 Equação da energia para o gás

Para o cálculo da temperatura do gás emprega-se a equação apresentada por Alemassov *et al.* (1971), a qual relaciona a temperatura do gás à fase gasosa e as respectivas entalpias, sendo definida como

$$F_{T_g} \equiv T - T_{ap} - \frac{\sum_i (h_g m_i - h_{api}) r_i}{\sum_i C_{pi}^m r_i} = 0, \tag{5.49}$$

onde C_p^m é o calor específico molar, h_{ap} é a entalpia molar de apoio, h_g é a entalpia de toda a mistura.

A Eq. (5.49) é aplicada a toda mistura, que envolve substâncias sólidas e gasosas. Isso só é possível mediante o emprego do método das grandes moléculas (MGM), no qual cada grande molécula é composta por mil moléculas da substância sólida, e é tratada como se fosse uma substância gasosa, mas com propriedades de substância sólida. O método e sua forma de aplicação são descritos em detalhe por Auth e Iskhakova (1996).

5.8 Equação de conservação da massa para toda a mistura

Sabendo-se que o consumo total de partículas de carvão é dado pela equação

$$G_p = f_p m_p, \tag{5.50}$$

e o consumo de gás por

$$G_g = \mathbf{r}W(1 - A_{Sp}), \quad (5.51)$$

onde A_{Sp} é área da secção das partículas de carvão que entram no volume de controle por m^2 .

Então o consumo total é

$$G_\Sigma = G_g + G_p + G_a^{in}(x), \quad (5.52)$$

onde $G_a^{in}(x)$ representa a água injetada no meio reagente.

Pode-se escrever então que

$$F_W \equiv \bar{G}_a + \bar{G}_V + \bar{G}_C + \bar{G}_R + \frac{\mathbf{r}W}{G_\Sigma} \left(1 - \left(\frac{G_a}{W\mathbf{r}_a} + \frac{G_V}{W\mathbf{r}_V} + \frac{G_C}{W\mathbf{r}_C} + \frac{G_R}{W\mathbf{r}_R} \right) \right) + \bar{G}_a^{in} - 1 = 0. \quad (5.53)$$

Como $\mathbf{r} = \frac{P\mathbf{m}_g}{R_u T}$, tem-se finalmente que

$$F_W \equiv \sum \bar{G}_s + \frac{P\mathbf{m}_g}{R_u T} \frac{W}{G_\Sigma} - \frac{P\mathbf{m}_g}{R_u T} \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{\mathbf{r}_s} \right) + \bar{G}_a^{in} - 1 = 0. \quad (5.54)$$

5.9 Equação de conservação da energia para todo o escoamento

A equação da energia para todo o escoamento é estabelecida como sendo o somatório dos produtos das entalpias pelos respectivos consumos por área, isto é,

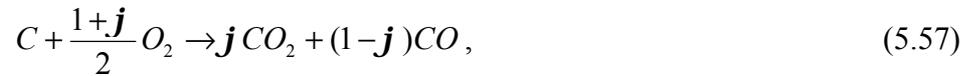
$$h_a G_a + h_V G_V + h_C G_C + h_R G_R + h_g \mathbf{r}W(1 - A_{Sp}) + h_a G_a^{in} = h_\Sigma, \quad (5.55)$$

onde h_Σ representa a entalpia total. Passando para consumo relativo, pode-se escrever que

$$F_h \equiv \sum h_s \bar{G}_s + h_g \frac{P\mathbf{m}_g}{R_u T} \frac{W}{G_\Sigma} - h_g \frac{P\mathbf{m}_g}{R_u T} \left(\sum \frac{\bar{G}_s}{\mathbf{r}_s} \right) + h_a \bar{G}_a^{in} - \frac{h_\Sigma}{G_\Sigma} = 0. \quad (5.56)$$

5.10 Equação da razão de formação de CO para CO₂.

A transformação do coque em CO e CO₂ na superfície da partícula é uma função da temperatura. E pode ser simulada globalmente pelo uso da reação heterogênea citada em Veras *et al.* (1996) como



onde a razão de formação *j* de CO para CO₂, citada em Monson *et al.* (1995), é dada por

$$\frac{1-j}{j} = A_c \exp(-E_c / RT_p), \quad (5.58)$$

onde *A_c* e *E_c*, para 1 atm, são dados por Monson *et al.* (1995) como

$$A_c = 3.10^8 \quad \text{e} \quad E_c = 251,2.10^6 \text{ J/kmol.}$$

Desta forma a Eq. (5.58) estabelece, como função da temperatura, a fração de CO e CO₂ formados.

5.11 Equação hipotética da variação da massa específica do carbono na partícula de carvão

Segundo Bar-Ziv e Kantorovich (2001) e para Yost e Creasy (1990), a massa específica de uma partícula de carvão deve sofrer redução a partir do momento em que se inicia a secagem da umidade contida no seu interior. Para Saastamoinen *et al.* (1993) a massa específica deve reduzir com a perda de massa pela devolatilização. Já para Förtsch *et al.* (1998), Hurt *et al.* (1998) e Valix *et al.* (1992) ela deve variar com a fração de carbono queimado.

No entanto, acredita-se que, na verdade, a massa específica deve variar com todos estes parâmetros. Este fato, como citado no parágrafo anterior, não é contemplado por nenhum modelo matemático pesquisado. Por isto, partindo-se das expressões propostas por Yost e Crasy (1990), Förtsch *et al.* (1998), Hurt *et al.* (1998) e Valix *et al.* (1992), propõe-se aqui uma expressão empírica que considera os fatores supra citados. A saber,

$$r_c = r_{c0} \left[1 + k_r \left(\frac{V^* - V}{\sum \bar{G}_s} \right) \right]^{-3/2}, \quad (5.59)$$

onde o coeficiente $k_r=7,5$, foi escolhido de modo a haver um ajuste adequado ao consumo de massa da partícula. V^* representa o rendimento máximo da matéria volátil e V é o rendimento atual. Optou-se por variar apenas a massa específica do carbono porque no coque residual somente a matéria carbonosa tem influência na taxa de oxidação.

Deve-se salientar que através desta formulação o modelo controla o aumento de área superficial disponível para reação da partícula de carvão de modo a considerar implicitamente um incremento na porosidade com a secagem, liberação dos voláteis e uma certa taxa inicial de dilatação. Este recurso foi utilizado, pois as expressões encontradas na literatura não apresentaram boa adequação ao modelo não proporcionando bons resultados.

5.12 Equação de transferência de massa das gotas de água

A taxa de evaporação das gotas injetadas no meio reagente tem origem na Eq. (5.26), a qual foi apenas modificada de modo a adaptar-se ao modelo. Após algumas manipulações algébricas, pode-se escrevê-la na forma

$$\frac{d\bar{G}_{gota}}{dx} = 7,7955 \left(\frac{\bar{G}_a}{\mathbf{r}_a} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{D_{ef\ H2O,g} \mathbf{m}_u P}{WR_u T_{gota}} \ln \left(1 - \frac{P_{sat}(T_{gota})}{P} \right), \quad (5.60)$$

onde

$$D_{ef\ H2O,g} = 0,0266 \frac{T_f \sqrt{T_f (\mathbf{m}_{H2O} + \bar{\mathbf{m}}_g)} / (2\mathbf{m}_{H2O} \bar{\mathbf{m}}_g)}{P \mathbf{s}_{H2O,g}^2 \Omega_{H2O,g}^{1,1}}, \quad (5.61)$$

$$T_f = \frac{T_{gota} + T_g}{2}, \quad (5.62)$$

$$\Omega_{H2O,g}^{1,1} = \sum_{i=0}^5 A_i^{1,1} \left[\ln \frac{T_f}{\left(\frac{\mathbf{x}}{k} \right)_{H2O,g}} \right]^i, \quad (5.63)$$

$$\mathbf{s}_{H2O,g} = \frac{1}{2} (\mathbf{s}_{H2O} + \bar{\mathbf{s}}_g), \quad (5.64)$$

$$\bar{s}_g = \sum_i r_i s_i, \quad (5.65)$$

$$\left(\frac{x}{k}\right)_{H_2O,g} = \sqrt{\left(\frac{x}{k}\right)_{H_2O} \left(\frac{x}{k}\right)_g}, \quad (5.66)$$

$$\left(\frac{x}{k}\right)_g = \frac{\sum_i r_i s_i^3 \left(\frac{x}{k}\right)_i}{\left(\sum_i r_i s_i\right)^3}, \quad (5.67)$$

$$\bar{m}_g = \sum_i r_i m_i, \quad (5.68)$$

$$r_{H_2O} = -895,700x^5 + 1915,100x^4 - 1609,100x^3 + 661,070x^2 - 133,130x + 11,544, \quad (5.69)$$

onde $x=T/1000$. Esta divisão é efetuada com o objetivo de ampliar a ordem de grandeza dos coeficientes desta e de outras equações, os quais seriam bastante pequenos sem este cuidado.

5.13 Equação de transferência de calor para as gotas de água

Acoplada a transferência de massa, deve-se avaliar a transferência de calor para as gotas de água injetadas em algum ponto do escoamento. A equação da energia para as gotas é dada em Priem (1970) e Priem e Heidmann (1960), como

$$\frac{dT_{gota}}{dt} = \frac{1}{m_{gota} \bar{C}_{H_2O}^{T_{gota}}} \left[\frac{\frac{-dm_{gota}}{dt} \bar{C}_{vapor,g} (T_g - T_{gota})}{\exp\left(\frac{-dm_{gota}}{dt} \bar{C}_{vapor,g}^{T_f} \frac{d}{\bar{I}_{H_2O,g} 4pr_{gota}^2}\right)^{-1}} + \frac{dm_{gota}}{dt} L_{H_2O} \right]. \quad (5.70)$$

Após alguns ajustes, a Eq. (5.70) pode ser escrita na sua forma final como

$$\frac{dT_{gota}}{dx} = \frac{\frac{d\bar{G}_{gota}}{dx}}{\bar{G}_{gota} \bar{C}_{H_2O}^{T_{gota}}} \left[\frac{-\bar{C}_{vapor,g} (T_g - T_{gota})}{\exp\left(\frac{-G_\Sigma W}{f_{p,a}} \frac{d\bar{G}_{gota}}{dx} \bar{C}_{vapor,g}^{T_f} \frac{1}{\bar{I}_{H_2O,g} 4pr_{gota}^2}\right)^{-1}} + L_a \right], \quad (5.71)$$

onde

$$\bar{I}_{H_2O,g} = \left(1 - \frac{P_{sat}}{2P}\right) \bar{I}_g + \frac{P_{sat}}{2P} \bar{I}_{H_2O}, \quad (5.72)$$

$$\bar{I}_{H_2O} = 5,7522x^3 - 7,1116x^2 + 3,0458x - 0,4210, \quad (5.73)$$

$$x = \frac{T_f}{1000}, \quad (5.74)$$

$$\bar{I}_g = 1,317h_g \left(\frac{3540}{\bar{m}_g} + \bar{C}_g \right), \quad (5.75)$$

$$h_g = 0,26725 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{\bar{m}_g T_f}}{\bar{s}_g \bar{\Omega}_g^{2,2}}, \quad (5.76)$$

$$\bar{\Omega}_g^{2,2} = \sum_{i=0}^5 A_i^{2,2} \left[\ln \frac{T_f}{\left(\frac{x}{k}\right)_g} \right]^i, \quad (5.77)$$

$$\bar{C}_{H_2O,g} = \left(1 - \frac{P_{sat}}{2P}\right) \bar{C}_g + \frac{P_{sat}}{2P} \bar{C}_{H_2O}, \quad (5.78)$$

$$\bar{C}_g = \frac{\sum C_i r_i}{\sum m_i r_i}, \quad (5.79)$$

$$\bar{C}_{H_2O} = \frac{d}{dT_f} \left(A_{H_2O} + \sum_{i=1}^7 a_{i,H_2O} \left(\frac{T_f}{1000} \right)^i \right), \quad (5.80)$$

$$L_a = -16303,5759x^3 + 14545,2890x^2 - 6691,4323x + 3575,7231, \quad (5.81)$$

$$P_{sat} = 11622x^5 - 7734,70x^4 - 5296,24x^3 + 1628x^2 - 449,49x + 38,816, \quad (5.82)$$

As expressões polinomiais para a massa específica, condutividade térmica, calor latente e pressão saturada da água, foram obtidas via ajuste polinomial de valores tabelados em Vargaftik (1972) em intervalos apropriados de temperatura.

5.14 Reações de “troca de massa”

Neste trabalho, o escoamento é considerado trifásico, por isto, existem alguns processos de transferência de massa que serão aqui chamados de processos de “troca de massa”. A saber: a secagem da partícula; a devolatilização, que simula a passagem da matéria volátil da fase sólida para a gasosa; a combustão do carbono e produção de CO e CO_2 ; absorção de O_2 da fase gasosa pela matéria sólida e liberação de resíduos para o meio gasoso.

Estes processos serão representados de acordo a metodologia utilizada por Krioukov *et al.* (1997), onde os mesmos são simulados por reações de “troca de massa”, isto é, admitir-se-á que o aparecimento dessas substâncias no meio reagente pode ser representado de maneira singular por reações químicas de “troca de massa”, de forma a possibilitar o aparecimento de massa no meio reagente e a estabelecer correspondência com os princípios da cinética química. Estas reações, uma vez estabelecidas, devem ser incluídas no mecanismo comum das transformações químicas, e depois, faz-se necessário escrevê-las na forma simbólica e deduzir as fórmulas para suas constantes de velocidade.

Saliente-se que sem o uso destas reações, sempre que alguma espécie ou reação fosse incluída no mecanismo, implicaria na inclusão de novos termos nas equações de conservação das espécies e seriam necessárias alterações nas derivadas parciais que compõem o jacobiano. O que além ser muito trabalhoso seria uma provável fonte de erros.

Neste trabalho são utilizados cinco tipos de reações de troca de massa.

5.14.1 Reações de troca de massa que descrevem a secagem da partícula, liberando água para o meio reagente

Como o aparecimento da água no meio reagente é imitado por uma “reação química de troca de massa”, sua constante de reação deve ser estabelecida.

Sendo a velocidade de secagem em cada partícula dada por $\frac{dm_a}{dt}$, o número de partículas em $1 m^3$ por N_p e o volume de gás em $1 m^3$ por $1 - \sum \bar{G}_s$, a vazão mássica por m^3 de água para o meio reagente pode ser escrita como

$$W_a = \frac{\frac{dm_a}{dt} N_p}{1 - N_p V_p}, \quad (5.83)$$

onde o índice a é relativo a água.

Escrevendo a Eq. (5.83) em função do consumo relativo, tem-se

$$W_a = \frac{\frac{G_\Sigma W}{f_p} \frac{d\bar{G}_a}{dx} \frac{f_p}{W}}{1 - \sum \bar{G}_s}, \quad (5.84)$$

onde s indica matéria componente da partícula. E, como $\bar{G}_a = \frac{f_p m_a}{G_s}$, tem-se que

$$W_a = \frac{G_\Sigma \frac{d\bar{G}_a}{dx}}{1 - \sum \bar{G}_s} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]. \quad (5.85)$$

A secagem da água contida no carvão pode ser considerada como uma reação de ordem zero. Neste caso, a constante de reação é escrita da seguinte forma:

$$k_a = - \frac{0,001 G_\Sigma f_a}{\mathbf{m}_{H_2O} \left(1 - \sum_s \bar{G}_s \right)} \quad \left[\frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3 \text{s}} \right]. \quad (5.86)$$

5.14.2 Reações de troca de massa que imitam a injeção de água no meio reagente

Para a injeção de água em algum ponto do combustor, a expressão para a velocidade de aparecimento da mesma é análoga a Eq. (5.85), isto é,

$$W_a^{in} = \frac{G_\Sigma \frac{d\bar{G}_a^{in}}{dx}}{1 - \sum \bar{G}_s}, \quad (5.87)$$

onde $\bar{G}_a^{in} = \frac{G_a^{in}}{G_\Sigma}$, de modo que

$$k_a^{in} = -\frac{0,001}{m_a} \frac{G_\Sigma f_a}{1 - \sum \bar{G}_s}. \quad (5.88)$$

Pode-se ainda, para maior generalidade do modelo, descrever o desaparecimento de umidade na partícula e o aparecimento de água por injeção, pela constante de velocidade

$$k_a = \frac{-0,001}{m_a} \frac{G_\Sigma (f_a^{in} + f_a)}{1 - \sum \bar{G}_s}. \quad (5.89)$$

5.14.3 Reações de troca de massa para a matéria volátil

Sabendo-se que a vazão volumétrica da matéria volátil para o meio reagente é dada por

$$W_V = \frac{dm_V}{dt} N_p \quad \left[\frac{kg}{m^3 s} \right]. \quad (5.90)$$

Mas, $\frac{dm_V}{dt} = -\frac{W dm_V}{dx} = \frac{W G_\Sigma}{f_p} \frac{d\bar{G}_V}{dx}.$ (5.91)

Levando a Eq. (5.91) na Eq. (5.90) obtém-se

$$W_V = \frac{W G_\Sigma}{f_p} \frac{d\bar{G}_V}{dx} \frac{f_p}{W(1 - \sum \bar{G}_s)} = \frac{G_\Sigma f_V}{1 - \sum \bar{G}_s} \quad \left[\frac{kg}{m^3 s} \right], \quad (5.92)$$

uma vez que $N_p = \frac{f_p}{W}.$

Utilizando a Eq. (5.92) é fácil estabelecer a velocidade de devolatilização de cada substância volátil, isto é,

$$W_{V_i} = Y_{V_i} W_V \quad \left[\frac{kg}{m^3 s} \right]. \quad (5.93)$$

Neste momento deve-se apresentar esta velocidade de reação no sistema de unidades tradicionalmente utilizado na cinética química. Para tal faz-se

$$W_{V_i} = \frac{W_{V_i}}{m} \frac{10^3}{10^6} = 0,001 \frac{Y_{V_i}}{m} \frac{G_\Sigma f_V}{1 - \sum \bar{G}_s} \quad \left[\frac{gmol}{cm^3 s} \right], \quad (5.94)$$

Deve-se enfatizar que a Eq. (5.94) não depende da concentração de espécie alguma. Por isto, é admissível que se represente o processo de devolatilização na forma do conjunto de reações

$$\rightarrow V_i, \quad (5.95)$$

de ordem zero. Neste caso, quando a ordem é zero, a constante de velocidade de devolatilização de cada espécie é igual a velocidade de reação (Krioukov *et al.*, 1997), ou seja,

$$k_{V_i} = 0,001 \frac{Y_{V_i} G_{\Sigma} f_V}{m_i 1 - \sum \bar{G}_s}. \quad (5.96)$$

5.14.4 Reações de troca de massa e suas constantes de velocidade para a combustão do carbono na superfície da partícula

A equação utilizada por Monson *et al.* (1995) para representar o consumo de carbono na superfície da partícula (Eq. (4.30)) é dada por

$$W_s = A_k \exp\left(\frac{-E_k}{R_u T_p}\right) P_{O_2}^{0,5} \left[\frac{kg}{m^2 s} \right]. \quad (5.97)$$

Baseando-se na Eq. (5.97) pode-se escrever que a velocidade de queima do carbono numa unidade de volume do meio reagente como

$$W_C = W_s A_r \left[\frac{kg}{m^3 s} \right], \quad (5.98)$$

onde A_r é a superfície total de carbono na superfície de todas as partículas de carvão por unidade de volume. Assim

$$A_r = N_p A_p^C = \frac{f_p}{W} A_p^C, \quad (5.99)$$

onde A_p^C é a superfície ocupada pelo carbono em uma partícula e pode ser determinada pela Eq.(5.36).

Como o algoritmo opera com concentrações molares das espécies que compõem o meio reagente, as reações de troca de massa devem estar baseadas nas mesmas variáveis. Logo é necessário substituir P_{O_2} por C_{O_2} na Eq. (5.97). Para isto utiliza-se a expressão

$$P_{O_2} = C_{O_2} R_u T_g, \quad (5.100)$$

e obtém-se

$$W_C = A_r A_k \exp\left(\frac{-E_k}{R_u T_p}\right) (C_{O_2} R_u T_g)^{0,5}, \quad (5.101)$$

onde $R = 8314,9 \frac{J}{kgmolK}$.

Porém, a Eq. (5.101) está escrita no sistema SI, por isto, é necessária sua transformação para o sistema tradicional utilizado na cinética química ($gmol, cm^3, s, cal$). Se todas as transformações forem realizadas de modo a levar em conta que: $1 kgmol = 1000 gmol$, $1 m = 100 cm$ e $1 atm = 101325 Pa$, recebe-se a expressão para a velocidade de combustão do carbono como

$$W_C = 0,001 \frac{A_r}{m_C} A_k \sqrt{82,06 T_g^{0,5}} \exp\left(\frac{-E_k}{R_u T_p}\right) C_{O_2}^{0,5} \left[\frac{gmol}{cm^3 s} \right], \quad (5.102)$$

onde W_C é dado em $gmol/cm^3 s$ e C é dado em $gmol/cm^3$. Nestes termos, W_C pode ser interpretada como a velocidade de alguma reação química de ordem 0,5 e ser escrita como

$$W_C = k_C C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.102)$$

onde k_C é dada portanto por

$$k_C = 9,06 \cdot 10^{-3} \frac{A_r}{m_C} A_k T_g^{0,5} \exp\left(\frac{-E_k}{R T_p}\right). \quad (5.103)$$

De modo que k_C é alguma constante condicional de velocidade que não depende da composição da mistura reagente. Se isto vier a acontecer são necessárias mudanças no código de modo a promover esta dependência e evitar a perda da universalidade do modelo. Caso ocorra a dependência e nenhuma mudança seja efetuada, o passo de integração será drasticamente reduzido devido aos erros cometidos.

Neste momento, deve-se escolher a forma simbólica para as reações de troca de massa e que simulam o processo de combustão do carbono, absorção de O_2 e formação de CO e CO_2 e ainda determinar as constantes de velocidade correspondentes. Para que isto seja possível utiliza-se o valor de k_C , já conhecido, as leis da cinética química e a expressão para a reação total de combustão dada em Veras *et al.* (1996) por



Deve-se frisar que esta reação determina que em cada *gmol* de carbono queimado desaparecem $\frac{1+j}{2}$ *gmol* de O_2 e aparecem *j gmol* de CO_2 e $(1-j)$ *gmol* de CO .

Sendo assim, deve-se ter as velocidades de reação como

$$W_{O_2} = -\left(\frac{1+j}{2}\right) k_C C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.105)$$

$$W_{CO_2} = j k_C C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.106)$$

$$W_{CO} = (1-j) k_C C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.107)$$

E pode-se então admitir que as fórmulas químicas das reações de troca de massa sejam da forma



E escrever de acordo com os preceitos da cinética química as expressões

$$W'_{O_2} = -0,5k_1 C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.110)$$

$$W'_{CO_2} = 0,5k_1 C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.111)$$

$$W''_{O_2} = -0,5k_2 C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.112)$$

$$W''_{CO} = k_2 C_{O_2}^{0,5}. \quad (5.113)$$

Comparando a Eq. (5.111) com a Eq. (5.106) tem-se que

$$0,5k_1 C_{O_2}^{0,5} = \mathbf{j} k_C C_{O_2}^{0,5}.$$

Logo, $k_1 = 2\mathbf{j} k_C.$ (5.114)

Por analogia entre as Eqs. (5.113) e (5.107) escreve-se

$$k_2 C_{O_2}^{0,5} = (1-\mathbf{j}) k_C C_{O_2}^{0,5}.$$

Logo, $k_2 = (1-\mathbf{j}) k_C.$ (5.115)

Então, assumindo-se k_1 e k_2 na forma das Eqs. (5.114) e (5.115) obtém-se correspondência com a reação (5.104) para o carbono, mas para o oxigênio, é necessário verificar se esta concordância acontece. Da Eqs. (5.110) e (5.112) extrai-se

$$W_{O_2}^{\Sigma} = W'_{O_2} + W''_{O_2} = -0,5 \cdot 2\mathbf{j} k_C C_{O_2}^{0,5} - 0,5(1-\mathbf{j}) k_C C_{O_2}^{0,5},$$

$$W_{O_2}^{\Sigma} = -\left(\frac{1+\mathbf{j}}{2}\right) k_C C_{O_2}^{0,5}. \quad (5.116)$$

Comparando a Eq. (5.116) com a Eq. (5.105) verifica-se a identidade entre as mesmas.

Então, pode-se declarar que o sistema de reações (5.108) e (5.109) com as constantes dadas pelas Eqs. (5.114) e (5.115) reproduzem completamente a reação (5.104) e ao mesmo tempo observam os princípios da cinética química.

5.14.5 Reações de troca de massa que descrevem a formação das cinzas.

De acordo com a equação da velocidade de formação de resíduos (dm_R/dt) e sua liberação para o meio reagente, tem-se que

$$W_{R_i} = W_C \frac{Y_{R_i} \bar{G}_R \mathbf{r}_C}{\mathbf{r}_R \bar{G}_C} \quad \left[\frac{kg}{m^3 s} \right]. \quad (5.117)$$

Então, nas unidades convencionais, tem-se

$$\mathbf{m}_{R_i} W_{R_i} = W_C \mathbf{m}_C \frac{Y_{R_i} \bar{G}_R \mathbf{r}_C}{\bar{G}_C \mathbf{r}_R} \left[\frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3 \text{s}} \right]. \quad (5.118)$$

Daí, recebe-se

$$W_{R_i} = k_C \left(\frac{\mathbf{m}_C}{\mathbf{m}_{R_i}} \frac{Y_{R_i}}{\bar{G}_C} \frac{\bar{G}_R}{\mathbf{r}_R} \frac{\mathbf{r}_C}{\mathbf{r}_R} \right) C_{O_2}^{0,5}. \quad (5.119)$$

Então, pode-se admitir que a reação de formação de cinzas seja da forma



De acordo com a expressão para a velocidade

$$W_{R_i} = k_{3_i} C_{O_2}^{0,5}. \quad (5.121)$$

Comparando a Eq. (5.121) com a Eq. (5.119) tem-se que

$$k_{3_i} = k_C Y_{R_i} \left(\frac{\mathbf{m}_C}{\mathbf{m}_{R_i}} \frac{\bar{G}_R}{\bar{G}_C} \frac{\mathbf{r}_C}{\mathbf{r}_R} \right). \quad (5.122)$$

Então a reação (5.120) reflete corretamente o aparecimento de resíduos no meio reagente. Mas, de acordo com a mesma reação, a velocidade de consumo do oxigênio é dado pela expressão

$$W_{O_2} = -0,5k_{3_i} C_{O_2}^{0,5}. \quad (5.123)$$

Mas isto não é possível, pois o oxidante não é consumido durante a formação de cinzas. Este problema pode ser facilmente resolvido ao se escrever a reação de aparecimento de cinzas na forma



com a mesma constante de velocidade k_{3_i} .

Então, a velocidade dada pela Eq. (5.121) para R_i é conservada, mas o oxidante não vai desaparecer pois para a reação (5.124) tem-se

$$W_{O_2} = -0,5k_{3_i} C_{O_2}^{0,5} + 0,5k_{3_i} C_{O_2}^{0,5} = 0. \quad (5.125)$$

Assim, a reação (5.124) deve ser inserida no mecanismo de reações para simular corretamente a formação das cinzas e sua liberação para o meio reagente.

5.15 Calcinação

As partículas de pedra calcária, supostamente esféricas, são injetadas no combustor juntamente com o oxidante e são carregadas pelo escoamento. Rapidamente aquecidas sofrem o processo chamado calcinação (Liu e Gibbs, 1998), conforme a reação



O tratamento dado às demais partículas sólidas do meio reagente, diferentes do carvão, obedece ao método das grandes moléculas (Auth e Iskhakova, 1996), no qual as partículas sólidas são tratadas como gasosas, mas possuindo propriedades de substância sólida. Esta abordagem é dada às partículas de $CaCO_3$.

Neste trabalho, avalia-se a extensão da calcinação segundo o modelo proposto por Nair e Yavuzkurt (1997), que é uma equação empírica modificada, dada por

$$x = 1 - \left(1 - \frac{k_m}{d_0^{0,55}} t \right)^3, \quad (5.127)$$

onde x é a extensão da calcinação; k_m é a constante de velocidade modificada com unidades ajustadas e d_0 é o diâmetro inicial da partícula de pedra calcária. O valor de k_m é estabelecido por

$$k_m = 10,303 \exp\left(\frac{-10980}{T_g}\right). \quad (5.128)$$

Seja y a extensão de desaparecimento de $CaCO_3$; de acordo com o modelo de “miolo reduzido” apresentado por Nair e Yavuzkurt (1997) pode-se escrever a Eq. (5.127) na forma

$$y = \left(1 - \frac{k_m}{d_0^{0,55}} t \right)^3,$$

ou seja,

$$y^{1/3} = 1 - \frac{k_m}{d_0^{0,55}} t. \quad (5.129)$$

Mas, para adaptar-se esta situação à condição geral do algoritmo, a taxa de variação de y deve ser escrita na forma

$$\frac{dy}{dt} = -k_{cal} y^a, \quad (5.130)$$

onde k_{cal} é a constante de velocidade para a pedra calcária e a é a ordem da reação.

Resolvendo a equação diferencial (5.130), tem-se

$$\frac{dy}{y^a} = -k_{cal} dt.$$

Estabelecendo $a \neq 1$, vem

$$\frac{y^{1-a}}{1-a} + C = -k_{cal} t. \quad (5.131)$$

Comparando a Eq. (5.129) com a Eq. (5.131), obtém-se que $a = \frac{2}{3}$.

Assim,

$$y^{1/3} + \frac{1}{3} C = \frac{-1}{3} k_{cal} t, \quad (5.132)$$

donde $c = -3$.

Comparando os últimos termos das Eqs. (5.129) e (5.132) tira-se que

$$k_{cal} = \frac{3k_m}{d_0^{0,55}}. \quad (5.133)$$

Então
$$\frac{dy}{dt} = -\frac{3k_m}{d_0^{0,55}} C_{CaCO_3}^{\frac{2}{3}}. \quad (5.134)$$

Em função do algoritmo escreve-se a Eq. (5.134) na forma

$$\frac{dy}{dt} = \left[\frac{3k_m}{d_0^{0,55} C_{CaCO_3}^{\frac{1}{3}}} \right] C_{CaCO_3}. \quad (5.135)$$

A Eq. (5.135) determina a taxa de aparecimento de $CaO^* + CO_2$ no meio reagente, pela reação



onde

$$k^+ = \frac{30909 \exp\left(\frac{-21817}{RT}\right)}{d_0^{0,55} C_{CaCO_3}^{\frac{1}{3}}}. \quad (5.137)$$

5.16 Sulfatação

Para se determinar a taxa de desaparecimento de CaO^* e que é transformada em $CaSO_4^*$ pela reação



utiliza-se o modelo proposto por Stouffer e Yoon (1989) dado por

$$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = k_d t, \quad (5.139)$$

onde X é a taxa de captura de SO_2 , isto é, mol de SO_2 / mol de CaO .

Seja $y = 1 - X$ a CaO ainda não sulfatada, isto é, C_{CaO} / C_{CaO}^m , a Eq. (5.139) pode ser escrita como

$$1 - 3y^{\frac{2}{3}} + 2y = k_d t. \quad (5.140)$$

Mas,

$$k_d = 2,65(S)^2 (P_{SO_2})^n \exp(-E / R_u T_g), \quad (5.141)$$

onde S é a área superficial (BET) de CaO^* por unidade de massa, P_{SO_2} é a pressão parcial do SO_2 e $n=0,65$. O nome BET é dado à técnica de medição da área disponível a sulfatação.

Sabendo que $P_{SO_2} = C_{SO_2} R_u T_g$, pode-se escrever

$$(P_{SO_2})^n = (8,3144 \cdot 10^6)^n (T_g)^n (C_{SO_2})^n, \quad (5.142)$$

$$k_d = 2,65(S)^2 (8,3144 \cdot 10^6)^n (T_g)^n \exp\left(\frac{-E}{R_u T_g}\right) (C_{SO_2})^n. \quad (5.143)$$

O que permite que se escreva

$$k_d = B_S (C_{SO_2})^n, \quad (5.144)$$

onde $B_S = 2,65(S)^2 (8,3144 \cdot 10^6)^n (T_g)^n \exp\left(\frac{-E}{R_u T_g}\right)$.

Derivando a Eq. (5.140) em relação a t , tem-se que

$$\frac{dy}{dt} = \frac{-0,5k_d}{\left(y^{\frac{-1}{3}} - 1\right)}. \quad (5.145)$$

Que pode ser escrita em função da concentração instantânea de CaO como

$$\frac{dC_{CaO}}{dt} = \frac{-0,5C_{CaO}^{in} k_d}{\left(y^{\frac{-1}{3}} - 1\right)} \cdot \frac{y}{y} = \frac{-0,5k_d C_{CaO}}{\left(y^{\frac{2}{3}} - y\right)}. \quad (5.146)$$

A Eq. (5.146), após um tratamento algébrico pode ser escrita na forma

$$\frac{dC_{CaO}}{dt} = \frac{-0,5B_S C_{SO_2}^{n-1}}{\left(y^{\frac{2}{3}} - y\right) C_{O_2}^{0,5}} C_{CaO} C_{SO_2} C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.147)$$

ou ainda

$$\frac{dC_{CaO}}{dt} = k_h C_{CaO} C_{SO_2} C_{O_2}^{0,5}, \quad (5.148)$$

$$\text{onde } k_h = \frac{-0,5B_s C_{SO_2}^{n-1}}{\left(y^{\frac{2}{3}} - y\right) C_{O_2}^{0,5}}. \quad (5.149)$$

Desta maneira, a Eq. (5.148) estabelece a taxa de consumo de CaO^* no meio reagente, isto é, para cada mol de $CaSO_4^*$ gerado deve desaparecer um mol de CaO^* . Deve-se enfatizar que a área S é a área BET da pedra calcária disponível à sulfatação por unidade de massa, não importando a quantidade de $CaCO_3^*$ injetada, uma vez que o modelo admite que nem toda a pedra calcária será calcinada e mesmo que isto ocorra existe um fator limitante: a área disponível. Deve-se frisar também que não existe nenhuma resistência à calcinação e à sulfatação. Elas ocorrem dependendo apenas da temperatura do meio e das concentrações das substâncias envolvidas.

Dependendo da temperatura do meio reagente, a reação (5.138) pode também ocorrer em ordem inversa. Admite-se este fato neste trabalho. Deve-se estabelecer uma apropriada constante de velocidade a partir da Eq. (5.149) utilizando a constante de equilíbrio para a referida reação.

Para estabelecer a taxa efetiva de captura de SO_2 liberado necessita-se de uma relação específica para tal. Seja M_{Sl} o número de moles de SO_2 liberado no meio reagente por segundo e seja M_{Sc} o número de moles de SO_2 capturado pela pedra calcária em um segundo, então

$$M_{Sl} = \frac{G_{cavão}^{in} g_V^{in} g_{H_2S}^{in}}{A_S m_{H_2S}} \quad \left[\frac{mol}{s} \right], \quad (5.150)$$

$$M_{Sc} = \frac{G_g g_{CaSO_4}^{in}}{A_S m_{CaSO_4}} \quad \left[\frac{mol}{s} \right]. \quad (5.151)$$

Mas,

$$\frac{G_g}{A_S} = \frac{G_\Sigma}{A_S} (1 - \bar{G}_V - \bar{G}_C - \bar{G}_R - \bar{G}_{gotas}), \quad (5.152)$$

$$g_{CaSO_4} = \frac{r_{CaSO_4} \mathbf{m}_{CaSO_4}}{\mathbf{m}_2} \quad (5.153)$$

Fazendo q = taxa de captura, temos

$$q = \frac{M_{SC}}{M_{Sl}} = \frac{\frac{G_\Sigma}{A_S} (1 - \bar{G}_V - \bar{G}_C - \bar{G}_R - \bar{G}_{gotas}) \frac{r_{CaSO_4}}{\mathbf{m}_2}}{\frac{G_{cavão}^{in}}{A_S} \frac{g_V^{in} g_{H_2S}^{in}}{\mathbf{m}_{H_2S}}} \quad (5.154)$$

Até este momento definiram-se todas as equações e grandezas que compõem o modelo matemático. Faz-se necessário, então, que seja estabelecido o método numérico de resolução do sistema de equações obtido.

CAPÍTULO 6

MÉTODO NUMÉRICO

Como resultado do problema proposto, tem-se um sistema de equações algébrico-diferenciais que inclui $(n-1)$ equações diferenciais ordinárias não-lineares e uma equação algébrica ($\sum r_i = 1$) para as grandezas desconhecidas \mathbf{g}_n ; cinco equações diferenciais ordinárias para: secagem, liberação de voláteis, queima do carbono, formação de cinzas e energia da partícula e quatro equações algébricas para: energia do gás, conservação da massa, energia de todo o escoamento e razão de formação de CO para CO_2 .

Nestas equações são determinadas, respectivamente, as incógnitas \mathbf{g}_n , \bar{G}_a , \bar{G}_v , \bar{G}_c , \bar{G}_R , T_p , T_g , W , H e \mathbf{j} . Pode-se dizer então que temos $n+9$ incógnitas a serem determinadas quando considera-se apenas um diâmetro de partícula. Para uma melhor visualização do sistema de equações obtido e as incógnitas a serem calculadas vide Tab. 3.

Em virtude de o sistema obtido ser do tipo rígido (Lambert, 1980, Lambert, 1993), na sua resolução, deve-se utilizar um método implícito-diferencial. Neste estudo adota-se um método de diferenças finitas denominado método de Pirumov (Krioukov *et al.*, 1997), que é na verdade uma variação do chamado \mathbf{q} -método, onde \mathbf{q} é um fator de relaxação. Neste trabalho, assume-se $\mathbf{q}=0,4$ uma vez que a estabilidade da solução é garantida para este valor (Lambert, 1974).

Para a aplicação do método vamos admitir que o sistema seja formado por

$$\frac{dx_i}{dt} = f(< x_k >) \quad i = 1 \dots n, \quad k = 1, \dots, q, \quad (6.1)$$

$$F_x(< x_k >) = 0,$$

com as incógnitas $< x_k > \equiv x_1, x_2, \dots, x_q$ e os valores iniciais $x_i(t=0) = x_i^0$.

De acordo com o método de Pirumov (Krioukov *et al.*, 1997), as equações diferenciais do sistema (6.1) no n -ésimo passo de integração tornam-se

$$F_i^{n+1} \equiv x_i^{n+1} - x_i^n - h(Sf_i(< x_k^n >) + (1-S)f_i(< x_k^{n+1} >)) = 0, \quad (6.2)$$

Tabela 3: Equações do modelo e as incógnitas a serem calculadas em cada equação.

	Equação	Incógnita
Composição gasosa	f_{g_n}	g_n
Consumo de água	f_a	\bar{G}_a
Consumo de voláteis	f_V	G_V
Consumo de carbono	f_C	G_C
Consumo de resíduos	f_R	G_R
Temperatura da partícula	f_{T_p}	T_p
Temperatura do gás	F_T	T
Velocidade	F_W	W
Entalpia da mistura	F_H	H
Função j	F_j	j

onde x_i^n e x_i^{n+1} são os valores de x_i no início e no fim do passo de integração h e $S=q$ é o fator de relaxação.

Como as Eqs. (6.2) são algébricas não lineares com incógnitas x_i^{n+1} , para resolvê-las utiliza-se o método de Newton com uma solução inicial $x_i^{n+1,0}$, e a partir daí

$$x_i^{n+1,m+1} = x_i^{n+1,m} - \Delta x_i^{n+1,m}; \quad i, k = 1, \dots, q, \quad (6.3)$$

onde $\Delta x_i^{n+1,m}$ será determinado por

$$\begin{bmatrix} \mathcal{J}F_i \\ \mathcal{J}x_k \end{bmatrix} \Delta x_i^{n+1,m} = F_k^m, \quad (6.4)$$

onde $\begin{bmatrix} \mathcal{J}F_i \\ \mathcal{J}x_k \end{bmatrix}$ é a matriz Jacobiano.

Os cálculos executados pelas Eqs. (6.3) e (6.4) serão realizados até o momento em que os valores de $\Delta x_i^{n+1,m}$ são maiores que um pequeno valor (\mathbf{e}) indicado previamente ou o número de iterações é menor que 12, isto é,

$$\max \|\Delta x_i^{n+1,m}\| > \mathbf{e} \text{ ou } Nit < 12. \quad (6.5)$$

A quantidade 12 de iterações foi estabelecida a partir de vários testes realizados. Em outros casos sempre ocorreu incremento no tempo computacional. Com o intuito de reduzir volume de cálculo, o Jacobiano é mantido “congelado” durante a execução de um ou mais passos de integração, desde que a convergência durante o passo seja atingida com $Nit < 7$. Se $Nit > 6$ e a convergência for atingida em menos de 12 iterações, o jacobiano é recalculado no início do passo seguinte.

Se a condição de convergência não for satisfeita em 12 iterações, ou se

$$\max \|\Delta x_i^{n+1,m}\| > 3\mathbf{e}, \quad (6.6)$$

ou ainda se,

$$\max \|x_i^{n+1,m+1} - x_i^{n+1,m}\| > 3\mathbf{e}_x, \quad (6.7)$$

então, o passo é dividido ao meio, o jacobiano recalculado e o tempo corrente é mantido. \mathbf{e}_x é a diferença máxima admissível na variável x_i no passo de integração.

Se a condição de convergência for satisfeita com $Nit < 7$ e

$$\max \|x_i^{n+1,m+1} - x_i^{n+1,m}\| < \mathbf{e}_x, \quad (6.8)$$

e se o jacobiano não foi recalculado nos quatro passos anteriores de integração, então o passo de integração é multiplicado por 2. Em qualquer outra possibilidade o tamanho do passo é mantido constante.

Na resolução do sistema (6.4), alguns métodos encontrados na literatura utilizam a inversão do jacobiano, técnica computacionalmente dispendiosa. Neste trabalho será utilizada a decomposição LU, pelo fato da mesma exigir aproximadamente 1/3 do esforço utilizado na inversão do jacobiano.

Uma das etapas mais delicadas necessárias à aplicação do método de Newton é o cálculo das derivadas parciais que compõem o Jacobiano. O método de cálculo das derivadas

Tabela 4: Composição do Jacobiano.

	g_i	\bar{G}_V	\bar{G}_C	\bar{G}_R	\bar{G}_a	T_p	T_g	W	H_g	j
F_{g_i}	1									
	2							43		
	1									
F_V		3	4			5		6		
F_C			7			8		9		
F_R				10		11		12		
F_a					13	14		15		
F_{T_p}		16	17	18	19	20	21	22		23
F_{T_g}	24						25		26	
F_W		27	28	29	30		31	32		
F_H		33	34	35	36	37	38	39	40	
F_j						41				42

parciais determina a eficiência e a estabilidade do método numérico. O cálculo analítico é consideravelmente mais efetivo que o cálculo numérico, por isto, praticamente todas as derivadas foram determinadas analiticamente, à exceção de $\mathbb{J}F_{g_i}/\mathbb{J}T_g$ que foi calculada numericamente. Evidencie-se aqui, que o cálculo analítico das derivadas parciais permitiu a geração do algoritmo e aplicativo independente do número de espécies e reações químicas consideradas.

6.1 Composição do jacobiano

O Jacobiano do sistema (6.4) ficou disposto como mostra a Tab. 4. As derivadas correspondentes a cada número são determinadas a seguir.

- 1) $\frac{\mathbb{J}F_i}{\mathbb{J}g_k} = \mathbf{d}_i^k + h(1-S) \left[e^{g_i} \sum_j v_{ij} (\mathbf{d}_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right]$, onde \mathbf{d} é a matriz de Kroneker.
- 2) $\frac{\mathbb{J}F_Z}{\mathbb{J}g_k} = -\exp(-g_k)$

$$3) \frac{\mathcal{F}F_V}{\mathcal{F}G_V} = 1 + \frac{h(1-S)}{W} (0,4K_1 + 0,8K_2)$$

$$4) \frac{\mathcal{F}F_V}{\mathcal{F}G_C} = \frac{h(1-S)}{W} (0,4K_1 + 0,8K_2)$$

$$5) \frac{\mathcal{F}F_V}{\mathcal{F}T_p} = h(1-S) \frac{(\bar{G}_V + \bar{G}_C)}{W} \frac{(0,4E_1K_1 + 0,8E_2K_2)}{R_u T_p^2}$$

$$6) \frac{\mathcal{F}F_V}{\mathcal{F}W} = h(1-S) \frac{f_V}{W} \quad \text{onde } f_V \text{ é dada pela Eq. (5.29).}$$

$$7) \frac{\mathcal{F}F_C}{\mathcal{F}G_C} = 1 - h(1-S) \frac{f_C}{G_C} \quad \text{onde } f_C \text{ é dada pela Eq. (5.39).}$$

$$8) \frac{\mathcal{F}F_C}{\mathcal{F}T_p} = -h(1-S) \frac{(E_{k1}f_{C1} + E_{k2}f_{C2})}{R_u T_p^2}$$

$$9) \frac{\mathcal{F}F_C}{\mathcal{F}W} = h(1-S) \frac{f_C}{W}$$

$$10) \frac{\mathcal{F}F_R}{\mathcal{F}G_R} = 1 + h(1-S) \frac{f_R}{G_R} \quad \text{onde } f_R \text{ é dada pela Eq. (5.42).}$$

$$11) \frac{\mathcal{F}F_R}{\mathcal{F}T_p} = h(1-S) \frac{df_C}{dT_p} \frac{\bar{G}_R}{G_C} \frac{\mathbf{r}_C}{\mathbf{r}_R}$$

$$12) \frac{\mathcal{F}F_R}{\mathcal{F}W} = h(1-S) \frac{f_R}{W}$$

$$13) \frac{\mathcal{F}F_a}{\mathcal{F}G_a} = 1$$

$$14) \frac{dF_a}{dT_p} = h(1-S) \left[\frac{f_a}{T_p} + \frac{Y_{H_2O} f_p}{WG_\Sigma} \frac{D_{ef} A_a P \mathbf{m}_a}{\mathbf{d}^* R_u T_p (P - P_{sat})} \frac{dP_{sat}}{dT_p} \right]$$

$$15) \frac{dF_a}{dW} = h(1-S) \frac{f_a}{W}$$

$$16) \frac{\mathcal{F}F_{T_p}}{\mathcal{F}G_V} = -h(1-S) \left[\frac{-f_a[L_a + \bar{C}_{p,vap}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} + \frac{(0,4k_1 + 0,8k_2)[L_V + \bar{C}_{p,V}(T_g - T_p)]}{WC_\Sigma \sum \bar{G}_s} + \right. \\ \left. + \frac{-f_V[L_V + \bar{C}_{p,V}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} - \frac{f_{C1}[(1-j)K4 + jK5] + f_{C2}[K5 + 2K4]}{(\sum \bar{G}_s)^2} - \frac{f_R \bar{C}_{p,R}(T_g - T_p)}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} \right]$$

$$17) \frac{\mathcal{F}F_{T_p}}{\mathcal{F}G_C} = -h(1-S) \left[\frac{-f_a[L_a + \bar{C}_{p,vap}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} + \frac{(0,4k_1 + 0,8k_2)[L_V + \bar{C}_{p,V}(T_g - T_p)]}{WC_\Sigma \sum \bar{G}_s} + \right. \\ \left. + \frac{-f_V[L_V + \bar{C}_{p,V}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} - \frac{f_{C1}[(1-j)K4 + jK5] + f_{C2}[K5 + 2K4]}{\bar{G}_C (\sum \bar{G}_s)^2} - \frac{f_R \bar{C}_{p,R}(T_g - T_p)}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} \right]$$

$$18) \frac{\mathcal{F}F_{T_p}}{\mathcal{F}G_R} = -h(1-S) \left[\frac{-f_a[L_a + \bar{C}_{p,vap}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} + \frac{-f_V[L_V + \bar{C}_{p,V}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} \right. \\ \left. - \frac{+f_{C1}[(1-j)K4 + jK5] + f_{C2}[K5 + 2K4]}{(\sum \bar{G}_s)^2} + \frac{f_R \bar{C}_{p,R}(T_g - T_p)}{\bar{G}_R C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)} - \frac{f_R \bar{C}_{p,R}(T_g - T_p)}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} \right]$$

$$19) \frac{\mathcal{F}F_{T_p}}{\mathcal{F}G_a} = -h(1-S) \left[\frac{-f_a[L_a + \bar{C}_{p,vap}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} + \frac{-f_V[L_V + \bar{C}_{p,V}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} \right. \\ \left. - \frac{+f_{C1}[(1-j)K4 + jK5] + f_{C2}[K5 + 2K4]}{(\sum \bar{G}_s)^2} - \frac{f_R \bar{C}_{p,R}(T_g - T_p)}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)^2} \right]$$

$$20) \frac{\mathcal{F}F_{T_p}}{\mathcal{F}T_p} = 1 - h(1-S) \left[K2 \frac{(-\bar{h} - 2,268 \cdot 10^{-7} T_p^3)}{WC_\Sigma} + \frac{(\partial f_a / \mathcal{F}T_p) [L_{H2O} + \bar{C}_{pvapor}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)} + \right. \\ \left. - \frac{f_a \bar{C}_{pvapor}}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)} + \frac{(\partial f_V / \mathcal{F}T_p) [L_V + \bar{C}_{pV}(T_g - T_p)]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)} - \frac{f_V \bar{C}_{pV}}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)} - \frac{(\partial f_{C1} / \mathcal{F}T_p) [(1-j)\Delta H_{CO}^+ + j\Delta H_{CO2}^+]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s) \mathbf{m}_C} \right. \\ \left. - \frac{\partial f_{C2} [\Delta H_{CO2}^+ + 2j\Delta H_{CO}^+]}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s) \mathbf{m}_C} + \frac{(\partial f_R / \partial T_p) \bar{C}_{pR}(T_g - T_p)}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)} - \frac{f_R \bar{C}_{pR}}{C_\Sigma (\sum \bar{G}_s)} \right]$$

- 21)
$$\frac{\mathcal{F}F_{T_p}}{\mathcal{F}T_g} = -h(1-S)K2\frac{\bar{h}}{W}$$
- 22)
$$\frac{\mathcal{F}F_{T_p}}{\mathcal{F}W} = h(1-S)\frac{F_{T_p}}{W}$$
- 23)
$$\frac{\mathcal{F}F_{T_p}}{\mathcal{F}J} = h(1-S)\frac{f_c(K5-K4)}{(\bar{G}_a + \bar{G}_V + \bar{G}_C + \bar{G}_R)}$$
- 24)
$$\frac{\mathcal{F}F_{T_g}}{\mathcal{F}g_i} = \frac{(H_g \mathbf{m}_1 - h_i^{ap})r_i - C_{pi}^{ap} r_i (T_g - T_{ap})}{\sum_i C_{pi}^{ap} r_i}$$
- 25)
$$\frac{\mathcal{F}F_{T_g}}{\mathcal{F}T_g} = 1$$
- 26)
$$\frac{\mathcal{F}F_{T_g}}{\mathcal{F}H_g} = \frac{-\mathbf{m}_2}{\sum C_p r_i}$$
- 27)
$$\frac{\mathcal{F}F_W}{\mathcal{F}G_V} = 1 - \frac{\mathbf{r}_g}{\mathbf{r}_V}$$
- 28)
$$\frac{\mathcal{F}F_W}{\mathcal{F}G_C} = 1 - \frac{\mathbf{r}_g}{\mathbf{r}_C}$$
- 29)
$$\frac{\mathcal{F}F_W}{\mathcal{F}G_R} = 1 - \frac{\mathbf{r}_g}{\mathbf{r}_R}$$
- 30)
$$\frac{\mathcal{F}F_W}{\mathcal{F}G_a} = 1 - \frac{\mathbf{r}_g}{\mathbf{r}_a}$$
- 31)
$$\frac{\mathcal{F}F_W}{\mathcal{F}T_g} = \frac{-\mathbf{r}_g W}{G_\Sigma T} + \frac{\mathbf{r}_g}{T} \left(\sum \frac{\bar{G}_S}{\mathbf{r}_S} \right)$$
- 32)
$$\frac{\mathcal{F}F_W}{\mathcal{F}W} = \frac{\mathbf{r}_g}{G_\Sigma}$$
- 33)
$$\frac{\mathcal{F}F_H}{\mathcal{F}G_V} = H_V - H_g \frac{\mathbf{r}_g}{\mathbf{r}_V}$$
- 34)
$$\frac{\mathcal{F}F_H}{\mathcal{F}G_C} = H_C - H_g \frac{\mathbf{r}_g}{\mathbf{r}_C}$$
- 35)
$$\frac{\mathcal{F}F_H}{\mathcal{F}G_R} = H_R - H_g \frac{\mathbf{r}_g}{\mathbf{r}_R}$$

$$\begin{aligned}
 36) \quad \frac{\mathbb{J}F_H}{\mathbb{J}\bar{G}_R} &= H_a - H_g \frac{\mathbf{r}_g}{\mathbf{r}_a} \\
 37) \quad \frac{\mathbb{J}F_H}{\mathbb{J}T_p} &= C_a \bar{G}_a + C_V \bar{G}_V + C_C \bar{G}_C + C_R \bar{G}_R \\
 38) \quad \frac{\mathbb{J}F_H}{\mathbb{J}T_g} &= -H_g \frac{\mathbf{r}_g W}{T_g G_\Sigma} + \frac{H_g \mathbf{r}_g}{T_g} \left(\frac{\bar{G}_a}{\mathbf{r}_a} + \frac{\bar{G}_V}{\mathbf{r}_V} + \frac{\bar{G}_C}{\mathbf{r}_C} + \frac{\bar{G}_R}{\mathbf{r}_R} \right) \\
 39) \quad \frac{\mathbb{J}F_H}{\mathbb{J}W} &= H_g \frac{\mathbf{r}_g}{G_\Sigma} \\
 40) \quad \frac{\mathbb{J}F_H}{\mathbb{J}I_g} &= \frac{\mathbf{r}_g W}{G_\Sigma} + \mathbf{r}_g \left(\frac{\bar{G}_a}{\mathbf{r}_a} + \frac{\bar{G}_V}{\mathbf{r}_V} + \frac{\bar{G}_C}{\mathbf{r}_C} + \frac{\bar{G}_R}{\mathbf{r}_R} \right) \\
 41) \quad \frac{\mathbb{J}F_j}{\mathbb{J}T_p} &= -\frac{A_j E_j}{RT_p^2} \exp(-E_j / RT_p) \\
 42) \quad \frac{\mathbb{J}F_j}{\mathbb{J}j} &= \frac{-1}{j^2} \\
 43) \quad \frac{\partial F_{g_i}}{\mathbb{J}W} &= \frac{1}{W} h(1-S) f_{g_i}
 \end{aligned}$$

O retângulo sombreado representa a derivada $\mathbb{J}F_{g_i} / \mathbb{J}T_g$, calculada numericamente. Este procedimento foi adotado devido à complexidade destas derivadas.

Como se pode observar nas derivadas parciais apresentadas, encontram-se as grandezas $K1$, $K2$, $K3$, $K4$ e $K5$, não apresentadas até então. Estas grandezas estão representando alguns termos das equações que não sofrem alterações consideráveis durante o passo de integração. Esta estratégia foi adotada com o intuito de reduzir o volume de cálculo durante a avaliação do Jacobiano, porém, se alguma destas grandezas começar a sofrer mudanças bruscas, o que acontecerá é que o tamanho do passo de integração será reduzido devido aos erros cometidos e o cálculo seguirá normalmente. Seus valores são dados, respectivamente, por

$$K1 = \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{K_j}{\mathbf{r}_C \left(\frac{G_a}{\mathbf{r}_a} + \frac{G_V}{\mathbf{r}_V} + \frac{G_C}{\mathbf{r}_C} + \frac{G_R}{\mathbf{r}_R} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{6.9}$$

$$K2 = \left(\frac{f_p}{G_\Sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{K_j}{r_\Sigma C_\Sigma \left(\frac{G_a}{r_a} + \frac{G_V}{r_V} + \frac{G_C}{r_C} + \frac{G_R}{r_R} \right)^{\frac{1}{3}}}, \quad (6.10)$$

$$K3 = \frac{L_V}{C_\Sigma}, \quad (6.11)$$

$$K4 = \frac{\Delta H_{CO}^+}{C_\Sigma M_C}, \quad (6.12)$$

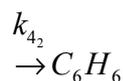
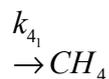
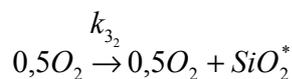
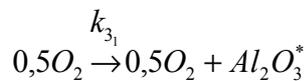
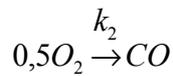
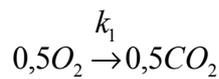
$$K5 = \frac{\Delta H_{CO_2}^+}{C_\Sigma M_C}. \quad (6.13)$$

Como se pôde observar no item (5.14), as constantes de velocidade para as reações de “troca de massa” dependem de algumas das incógnitas estabelecidas no modelo. Sendo assim, durante o cálculo das derivadas parciais para a composição do Jacobiano, deve-se lembrar deste fato e determinar as derivadas parciais (das equações das espécies em questão). Elas são apresentadas a seguir.

- 1) $\frac{\mathcal{J}F_{O_2}}{\mathcal{J}G_C} = -\frac{h}{2W}(1-S)e^{g_{O_2}} \frac{(\Omega_1 + \Omega_2)}{G_C}$
- 2) $\frac{\mathcal{J}F_{O_2}}{\mathcal{J}T_p} = -\frac{h}{2W}(1-S)e^{g_{O_2}} \frac{E_c}{R_u T_p^2} (\Omega_1 + \Omega_2)$
- 3) $\frac{\mathcal{J}F_{O_2}}{\mathcal{J}\mathbf{j}} = -\frac{h}{4W}(1-S)e^{g_{O_2}} \frac{\Omega_1}{\mathbf{j}}$
- 4) $\frac{\mathcal{J}F_{CO_2}}{\mathcal{J}G_C} = \frac{h}{2W}(1-S)e^{g_{CO_2}} \frac{\Omega_1}{G_C}$
- 5) $\frac{\mathcal{J}F_{CO_2}}{\mathcal{J}T_p} = \frac{h}{2W}(1-S)e^{g_{CO_2}} \frac{E_C}{R_u T_p^2}$
- 6) $\frac{\mathcal{J}F_{CO_2}}{\mathcal{J}\mathbf{j}} = \frac{h}{2W}(1-S)e^{g_{CO_2}} \frac{\Omega_1}{\mathbf{j}}$
- 7) $\frac{\mathcal{J}F_{CO}}{\mathcal{J}G_C} = \frac{h}{W}(1-S)e^{g_{CO}} \frac{\Omega_2}{G_C}$
- 8) $\frac{\mathcal{J}F_{CO}}{\mathcal{J}T_p} = \frac{h}{W}(1-S) \frac{E_C}{R_u T_p^2} \Omega_2$

- 9) $\frac{\mathcal{F}F_{CO}}{\mathcal{J}} = \frac{h}{2W}(1-S)e^{g_{CO}} \frac{\Omega_1}{\mathbf{j}}$
- 10) $\frac{\mathcal{F}F_{Al}}{\mathcal{G}_R} = \frac{h}{1000W}(1-S)e^{g_{Al}} \frac{\Omega_3}{\overline{G}_R}$
- 11) $\frac{\mathcal{F}F_{Al}}{\mathcal{I}T_p} = \frac{h}{1000W}(1-S)e^{g_{Al}} \frac{E_C}{R_u T_p^2} \Omega_3$
- 12) $\frac{\mathcal{F}F_{Si}}{\mathcal{G}_R} = \frac{h}{1000W}(1-S)e^{g_{Si}} \frac{\Omega_4}{\overline{G}_R}$
- 13) $\frac{\mathcal{F}F_{Si}}{\mathcal{I}T_p} = \frac{h}{1000W}(1-S)e^{g_{Si}} \frac{E_C}{R_u T_p^2} \Omega_4$
- 14) $\frac{\mathcal{F}F_{CH_4}}{\mathcal{G}_V} = \frac{h}{W}(1-S)e^{g_{CH_4}} \frac{\Omega_5}{\overline{G}_V}$
- 15) $\frac{\mathcal{F}F_{CH_4}}{\mathcal{I}T_p} = \frac{h}{1000W^2}(1-S)e^{g_{CH_4}} \left(\frac{P}{R_u T_p} \right)^{-1} \frac{Y_{CH_4}}{\mathbf{m}_{CH_4}} \frac{G_\Sigma}{(1-\Sigma \overline{G}_R)} \overline{G}_V \left(0,4K_1 \frac{E_1}{R_u T_p^2} + 0,8K_2 \frac{E_2}{R_u T_p^2} \right)$
- 16) $\frac{\mathcal{F}F_{C_6H_6}}{\mathcal{G}_V} = \frac{h}{W}(1-S)e^{g_{C_6H_6}} \frac{\Omega_6}{\overline{G}_V}$
- 17) $\frac{\mathcal{F}F_{C_6H_6}}{\mathcal{I}T_p} = \frac{h}{1000W^2}(1-S)e^{g_{C_6H_6}} \left(\frac{P}{R_u T_p} \right)^{-1} \frac{Y_{C_6H_6}}{\mathbf{m}_{C_2H_2}} \frac{G_\Sigma \overline{G}_V}{(1-\Sigma \overline{G}_k)} \left(0,4K_1 \frac{E_1}{R_u T_p^2} + 0,8K_2 \frac{E_2}{R_u T_p^2} \right)$

Onde os Ω_j ($j=1,\dots,6$) tem correspondência direta com as reações:



6.2 Algoritmo computacional

O algoritmo de resolução para o sistema de equações que simulam a combustão de carvão pulverizado foi desenvolvido tendo como base o algoritmo “ERD” desenvolvido por Krioukov *et al.* (1997) para combustão gasosa. As principais etapas do algoritmo são:

- 1) Leitura do primeiro arquivo de dados iniciais (CARTIP1-DIAM.dat, por exemplo). Este arquivo contém os parâmetros variáveis durante as simulações.
- 2) Leitura do arquivo com as substâncias e reações químicas: MECH_500.dat.
- 3) Leitura das propriedades termodinâmicas das substâncias condensadas do arquivo INDVALC.dat e das substâncias gasosas do arquivo INDVALG.dat.
- 4) Cálculo dos produtos de combustão no equilíbrio químico via módulo termodinâmico, tendo como base a fórmula elementar do combustível, coeficiente de excesso de oxidante, pressão, entalpia do combustível e do oxidante, determinando as características termofísicas dos produtos de combustão tais como: T , r_i , C_p , viscosidade, m_m , condutividade térmica, etc.
- 5) Estabelecimento do mecanismo de reações químicas na forma simbólica e seus respectivos coeficientes A^+ , n^+ e E^+ das constantes de velocidade no sentido direto, incluindo as reações de “troca de massa”.
- 6) Transformação das reações químicas da forma simbólica para a forma numérica.
- 7) Inclusão das reações de troca de massa que simulam a liberação de voláteis.
- 8) Formação das matrizes que coordenam as reações (conservação das espécies): IMR, BMR, etc.
- 9) Cálculo de todas as grandezas necessárias para o início da integração: \mathbf{g}_i^0 , W_0 , etc.. Início da integração.
- 10) Linearização das grandezas necessárias à integração: H_i , C_{pi} e $\ln k_{Di}$.
- 11) Cálculo dos coeficientes A_j^- , n_j^- e E_j^- para o cálculo das constantes k_j^- .
- 12) Cálculo daquelas grandezas que são consideradas aproximadamente constantes ao longo do passo de integração: K1, K2, K3, K4 e K5 (Eqs. (6.9)-(6.13)).
- 13) Cálculo do segundo membro das equações algébricas e diferenciais do sistema.
- 14) Cálculo das derivadas parciais das equações de conservação das espécies: $\frac{\mathcal{J}F_{g_i}}{\mathcal{J}g_k}$.
- 15) Cálculo das derivadas parciais das demais equações (3 – 43).
- 16) Decomposição LU do Jacobiano para resolução do sistema (6.1) pelo método de Newton.

- 17) Por extrapolação linear, cálculo das grandezas g_i e x_k .
- 18) Cálculo dos valores de $F_{g_i}^{n+1,m}$ e $F_{x_k}^{n+1,m}$.
- 19) Realização das iterações pelo método de Newton no intervalo de integração.
- 20) Escolha do novo passo de integração e retorno ao item 9 ou se $x \geq$ comprimento do canal o programa é encerrado.

A resolução das equações relativas à injeção de gotas no meio reagente não é efetuada juntamente com as demais equações que compõem o modelo. Sua avaliação ocorre somente uma vez a cada passo de integração. O procedimento reduz o volume de cálculo. A sulfatação e a calcinação são avaliadas via introdução de reações heterogêneas no mecanismo de reações. Suas constantes de velocidade são avaliadas juntamente com as constantes das demais reações.

O primeiro arquivo de dados iniciais foi estabelecido de modo que uma quantidade mínima de dados fosse fornecida. Após a leitura deste arquivo, o próprio aplicativo encarrega-se em calcular algumas grandezas necessárias ao início e posterior continuidade do cálculo. Ele determina automaticamente o tamanho do passo de integração, se o Jacobiano pode ser congelado, e assim por diante.

A entalpia e a entropia molares das espécies gasosas são calculadas por polinômios de sétimo grau (Krioukov *et al.*, 1997) e são, respectivamente, dadas por

$$h_i = A_{H_i} + \sum_{k=1}^7 a_{k_i} x^k, \quad (6.14)$$

$$S_k^0 = A_S + 10^{-3} a_1 \ln x + 10^{-3} \sum_{k=2}^7 \frac{k}{k-1} a_k x^{k-1}, \quad (6.15)$$

onde $x = \frac{T}{1000}$;

A_H e a_k são coeficientes experimentais para aproximação da entalpia;

A_S , a_1 e a_k são coeficientes experimentais para o cálculo da entropia.

Para as espécies condensadas a entalpia e a entropia são seccionalmente contínuas, devido às mudanças de fase, portanto, existe mais de um intervalo de temperatura para as suas aproximações. Seus valores em cada intervalo são determinados por

$$h_q^* = A_q^h + \sum_{i=1}^3 a_{qi} x^i, \quad (6.16)$$

$$S_q^{0*} = A_q^S + 10^{-3} a_1^q \ln x + 10^{-3} \sum_{i=2}^3 \frac{i}{i-1} a_{qi} x^{i-1}, \quad (6.17)$$

onde $x = \frac{T}{1000}$;

A_q^h, a_q são coeficientes utilizados no cálculo da entalpia da substância condensada “*i*”;

A_q^S, a_1 e a_q são coeficientes utilizados no cálculo da entropia da substância “*i*”.

Estes coeficientes foram extraídos de Alemassov *et al.* (1971), ou então obtidos por aproximação polinomial, via polinômios de Chebyshev (Patel, 1994).

O calor específico é calculado pela derivação da entalpia em relação à temperatura.

A estrutura dos arquivos de dados utilizados está baseada no aplicativo TTI (Alemassov *et al.*, 1971) cuja formação é apresentada a seguir:

a) INDVALG.dat: contém dados termodinâmicos relativos as espécies gasosas empregadas no mecanismo de reações. Sua disposição ocorre conforme a Tab. 5, onde

s e e/k são parâmetros potenciais de Lennard-Jones;

A_S é o coeficiente de aproximação para entropia;

A_H é o coeficiente de aproximação para entalpia;

a_1, \dots, a_7 são os coeficientes do polinômio de aproximação para a entalpia e entropia.

b) INDVALC.dat: contém dados relativos as espécies condensadas utilizadas no programa. Está organizado de acordo com a Tab. 6, onde

T é a temperatura máxima em cada intervalo de aproximação (máximo 4 intervalos).

TABELA 5: Composição do arquivo INDVALG.dat

Espécie				
m	s	e/k	A_S	A_H
a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
a_6	a_7	Valência	Quantidade de átomos de cada	
elemento que compõe a espécie, dividido por 10				
Elementos químicos que compõem a espécie				

TABELA 6: Bloco de composição do arquivo INDVALC.dat

m	T_1	T_2	T_3	T_4
-	A_S	A_S	A_S	A_S
-	A_H	A_H	A_H	A_H
-	a_1	a_1	a_1	a_1
-	a_2	a_2	a_2	a_2
-	a_3	a_3	a_3	a_3
-	AR_0	AR_0	AR_0	AR_0
-	AR_1	AR_1	AR_1	AR_1

A_S é o coeficiente de aproximação para entropia.

A_H é o coeficiente de aproximação para entalpia.

a_1, a_2, a_3 são os coeficientes para o polinômio de aproximação da entropia e entalpia;

AR_0, AR_1 são os coeficientes para aproximação da densidade.

- c) MECH_500.dat: Este arquivo contém todo o conjunto dos símbolos das espécies reagentes, todas as reações químicas utilizadas bem como os coeficientes A , n e E das constantes de velocidade. Este arquivo está disposto no apêndice A.

O mecanismo de reações MECH_500.dat foi ampliado mediante inserção de sub-mecanismos encontrados em Konnov (2000) e Leeds (2000) e que contemplam as principais espécies envolvidas no fenômeno da combustão de carvão pulverizado.

A inclusão de novas espécies na base de dados deste trabalho exigiu a criação de uma sub-rotina que, por polinômios ortogonais de Chebyshev, reaproximou os coeficientes da entalpia e entropia molares dados em Burcat (2001) e Kireev (1975). Este ato foi necessário, pois tanto Burcat (2001) como Kireev (1975) utilizam polinômios de quinto grau, tanto para as espécies gasosas quanto para as sólidas, em dois intervalos de temperatura. Já neste trabalho os polinômios são de sétimo grau para as espécies gasosas, também distribuídos em dois intervalos de temperatura, e de terceiro grau para as espécies sólidas, distribuídos em 4 intervalos de temperatura. Vide Eqs. (6.14)-(6.17). Esta rotina dispõe os valores da entalpia e entropia em forma de tabela e, a partir daí, utilizando os já citados polinômios de Chebyshev, reaproxima os

coeficientes, mostrando desempenho bastante superior a outras técnicas de aproximação polinomial, como a dos mínimos quadrados, por exemplo.

6.3 Estrutura do código

A estrutura básica do código está apresentada na Fig. 8. O cálculo termodinâmico é efetuado no início das simulações com o único objetivo de comparar os resultados do equilíbrio químico com os resultados obtidos pelo cálculo cinético. Logo em seguida tem início o cálculo cinético que tem o objetivo de estabelecer os perfis de concentração de todas as espécies químicas envolvidas, bem como as emissões de NO_x , SO_x , etc.. As demais equações de energia e conservação estabelecem os perfis de temperatura, consumo, velocidade do escoamento, entalpia e razão de formação entre CO e CO_2 e são resolvidas juntamente às equações da cinética.

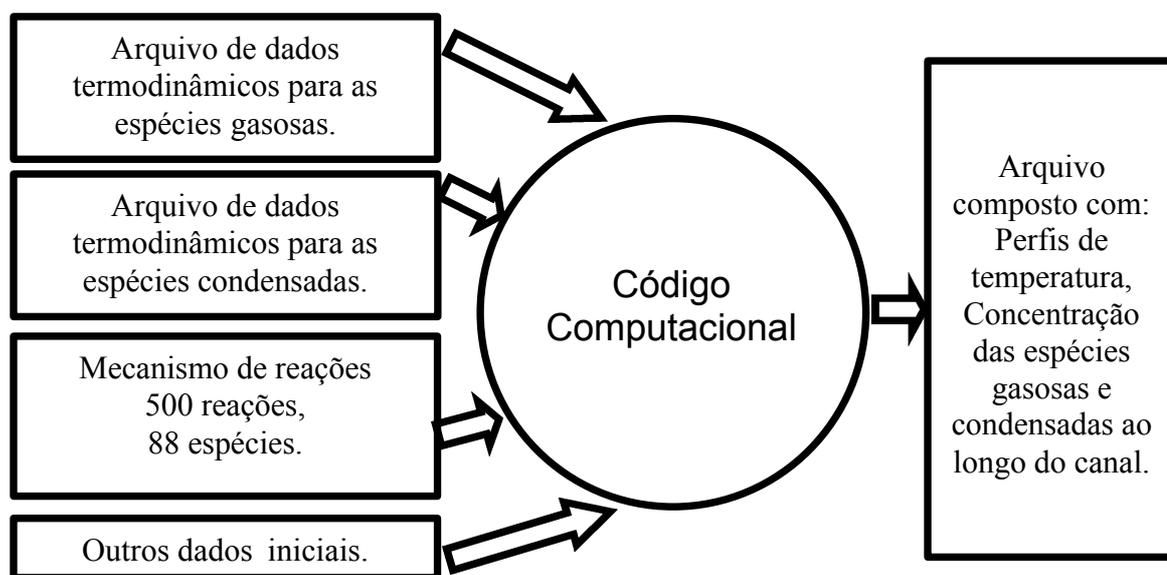


Figura 8: Estrutura básica do código

CAPÍTULO 7

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante as simulações, parâmetros iniciais, apropriados a cada situação em estudo, foram estabelecidos. De uma maneira geral, o oxidante foi admitido como sendo constituído de ar e pedra calcária, com a fórmula elementar $N_{78-x}O_{22}(CaCO_3)_x$. O combustível é carvão com duas composições diferentes. Um deles é betuminoso com baixo teor de voláteis e o outro é sub-betuminoso com alto conteúdo de voláteis. A Tab. 7 apresenta uma descrição das propriedades dos dois tipos de carvão utilizados nos testes, com valores extraídos de Saito *et al.* (1991). Salientamos que o rendimento final da matéria volátil foi pré-determinada via análise imediata, isto é, o carbono liberado pelos voláteis durante a combustão foi computada como carbono fixo. Desta forma a temperatura não tem influência no rendimento máximo da matéria volátil.

Algumas condições foram padronizadas em todas os testes. São elas:

Temperatura inicial do ar: 1073 K;

Temperatura inicial da partícula de carvão: 300 K;

Diâmetro da partícula de carvão: 100 μm ;

Área BET da pedra calcária: 20 m^2/g ;

Tabela 7: Sumário das propriedades dos carvões utilizados nos testes

Tipo do carvão	Betuminoso	Sub-betuminoso
Análise aproximada (%)		
Matéria volátil	19,4	42,1
Carbono fixo	69,6	37,7
Cinzas	9,4	14,9
Umidade	1,6	5,3
Matéria Volátil (%)		
CH_4	45,0	45,0
C_6H_6	25,0	25,0
CO	5,0	5,0
CO_2	10,0	10,0
O_2	5,0	5,0
H_2S	10,0	10,0
Cinzas (%)		
Al_2O_3	60,0	60,0
SiO_2	40,0	40,0
Poder calorífico (kJ/kg)	33140	26544

Tabela 8: Espécies consideradas no mecanismo de reações.

<i>Ca</i>	<i>SO₂</i>	<i>CaO*</i>	<i>CaSO₄*</i>	<i>CaCO₃*</i>	<i>N</i>	<i>N₂</i>	<i>NO</i>
<i>NO₂</i>	<i>NH</i>	<i>NH₂</i>	<i>NH₃</i>	<i>HNO</i>	<i>H₂O₂</i>	<i>SO</i>	<i>H</i>
<i>H₂</i>	<i>O</i>	<i>O₂</i>	<i>C</i>	<i>H₂O</i>	<i>CO</i>	<i>OH</i>	<i>CH₄</i>
<i>CH₂</i>	<i>CH₃</i>	<i>HCO</i>	<i>H₂CO</i>	<i>C₂H</i>	<i>HO₂</i>	<i>C₂H₆</i>	<i>C₂H₅</i>
<i>C₂H₃</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>C₂H₂</i>	<i>C₆H₆</i>	<i>C₆H₅</i>	<i>C₄H₃</i>	<i>CO₂</i>	<i>Al</i>
<i>Si</i>	<i>SN</i>	<i>N₂O</i>	<i>S</i>	<i>SO₃</i>	<i>C₆H₅O</i>	<i>C₃H₅</i>	<i>C₂H₃O</i>
<i>C₃H₆O</i>	<i>CH₃O₂</i>	<i>CH₃O</i>	<i>C₃H₅O</i>	<i>C₃H₆</i>	<i>S₂</i>	<i>S₂O</i>	<i>HS</i>
<i>C₃H₈</i>	<i>H₃CO</i>	<i>CH</i>	<i>C₂H₂O</i>	<i>CH₄O</i>	<i>C₂H₄O</i>	<i>H₃C₂O</i>	<i>HC₂O</i>
<i>CN</i>	<i>H₂S</i>	<i>Ar</i>	<i>CH₂O</i>	<i>HO₃S</i>	<i>O₂S</i>	<i>CS</i>	<i>NCO</i>
<i>H₂O₂S</i>	<i>HNCO</i>	<i>HS₂</i>	<i>HO₂S</i>	<i>COS</i>	<i>HSO</i>	<i>H₂S₂</i>	<i>H₂SO</i>
<i>HCN</i>	<i>H₂OS</i>	<i>C₂</i>	<i>C₂H₅O</i>	<i>HSO₂</i>	<i>HOS</i>	<i>Al₂O₃*</i>	<i>SiO₂*</i>

Coefficiente de excesso de oxidante: 1,25;

Fração de *H₂S*: 10 % da matéria volátil;

Fração molar de *CaCO₃*: 6000 ppm;

Coefficiente de rugosidade: 0,6;

Diâmetro da pedra calcária: 45 mm;

Vazão mássica de carvão: 0,008 kg/s;

Vazão mássica de ar: 0,1117 kg/s;

Calor latente da matéria volátil: $1 \cdot 10^6$ J/kg;

Temperatura da parede: 800 K.

O mecanismo de reações inclui 88 espécies e 500 reações químicas elementares. A Tab.8 apresenta as espécies consideradas.

O poder calorífico do carvão tem origem em Saito *et al.* (1991), e sua entalpia inicial foi determinada utilizando-se a metodologia desenvolvida por Spilimbergo and Iskhakova (1996).

7.1 Validação do modelo

Durante os testes, procurou-se validar o modelo em vários aspectos, tais como: consumo de massa das partículas de carvão, temperatura superficial das partículas, extensão da calcinação e da sulfatação e ainda emissões de NO , N_2 , CO e CO_2 . Efetuaram-se comparações com resultados numéricos e experimentais. Todos os resultados obtidos são bastante convincentes da validade do código ora desenvolvido. Todos os parâmetros adotados nas referências utilizadas foram rigorosamente obedecidos.

Nas Figs. 9 e 10 compara-se os resultados obtidos para o consumo global de massa, com resultados numéricos de Veras *et al.* (1999) e experimentais de Jost (1984), para dois níveis diferentes de temperatura, 1410 e 1900 K em conteúdos de oxigênio de 7,6 % vol. e 7,9 % vol., respectivamente. Ambos resultados foram obtidos para partículas de 55 μm e o carvão é do tipo betuminoso. Os resultados numéricos de Veras *et al.* (1999) foram obtidos para uma única partícula que é introduzida em uma atmosfera aquecida. Sendo que a partícula sofre variação de temperatura, mas a temperatura do gás permanece estável.

Neste trabalho considera-se que ambos, gás e partículas sofrem variação de temperatura, por isto, para simular as condições de Veras *et al.* (1999) utiliza-se um coeficiente de excesso de oxidante bastante alto ($a_{ox}=30$, por exemplo), proporcionando uma composição gasosa praticamente inalterada. Desta maneira, a temperatura do gás se manteve aproximadamente

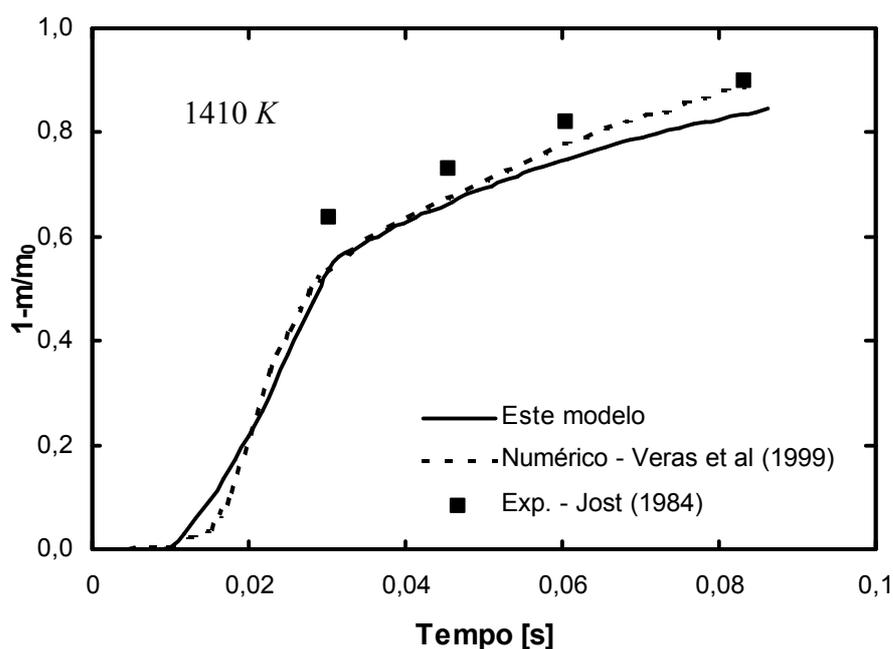


Figura 9: Comparação dos resultados preditos pelo modelo para o consumo global de massa com resultados numéricos de Veras *et al.* (1999) e experimentais de Jost (1984) para 1410 K.

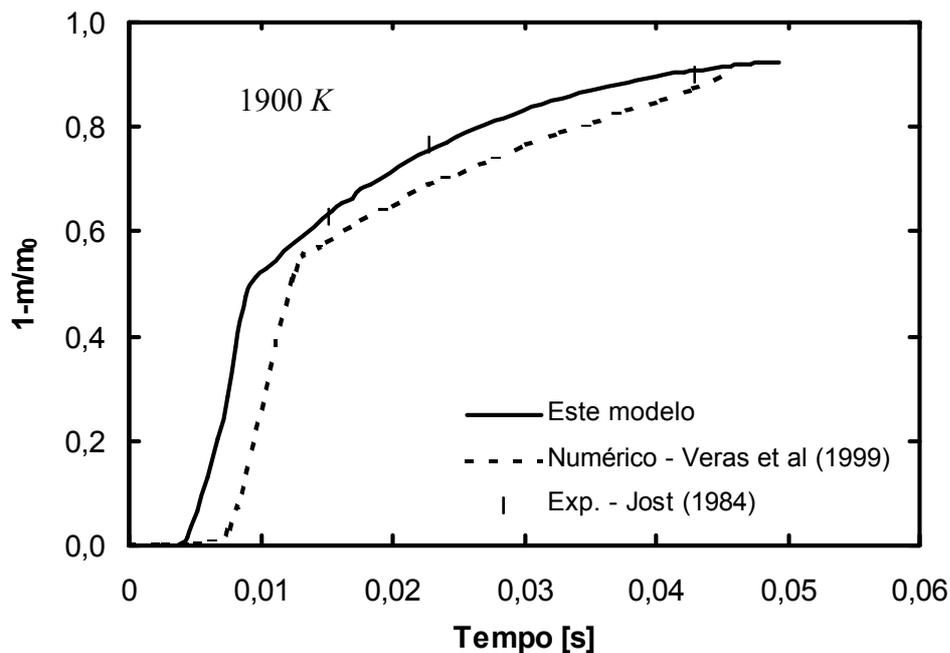


Figura 10: Comparação dos resultados preditos pelo modelo para o consumo global de massa com resultados numéricos de Veras *et al.* (1999) e experimentais de Jost (1984) para 1900 K.

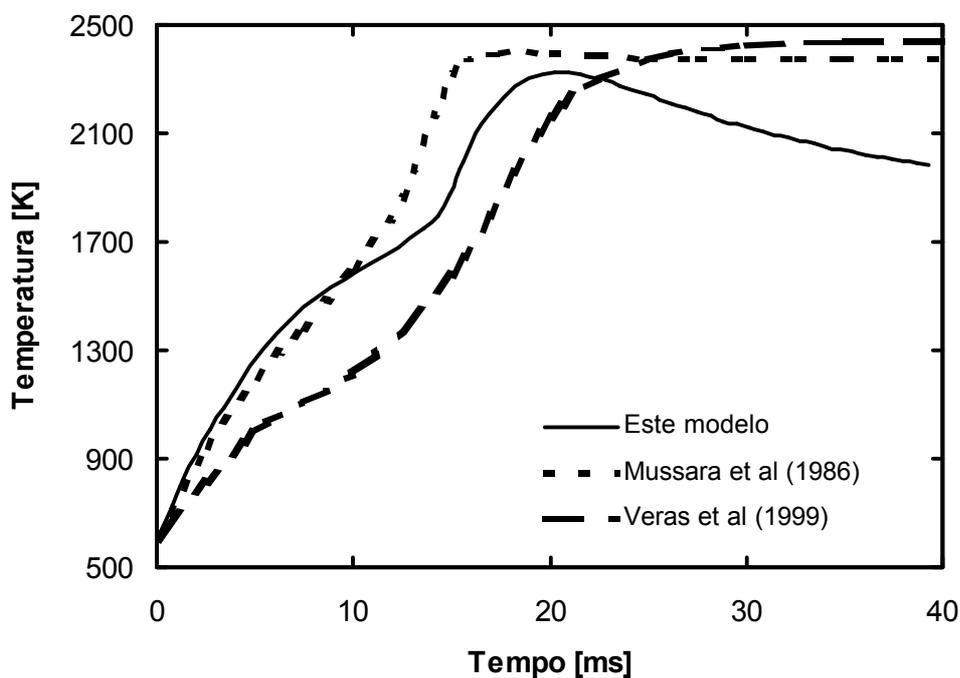


Figura 11: Comparação dos valores obtidos pelo modelo para temperatura superficial da partícula com resultados também numéricos de Veras *et al.* (1999) e Mussarra *et al.* (1986).

estável durante todo o processo. Cabe lembrar que o fluxo de Stefan foi aqui desconsiderado. Também é importante frisar que se despreza o efeito de camada limite na evolução dos voláteis e na queima do coque remanescente. Os voláteis reagem somente na fase gasosa. O aquecimento do O_2 quando passa do meio gasoso para a partícula é compensado pelo resfriamento do CO e CO_2 quando os mesmos abandonam a partícula.

Observando-se as Figs. 9 e 10 constata-se boa concordância entre os resultados obtidos. Na Fig. 10 a concordância com os resultados experimentais é significativa. Este fato é explicado pelo nível superior de temperatura, o que incrementa as taxas de transferência de massa, uma vez que o controle dos consumos é exclusivamente cinético.

A Fig. 11 compara os resultados obtidos neste trabalho para a evolução da temperatura superficial da partícula de carvão com resultados numéricos de Veras *et al.* (1999) e Mussarra *et al.* (1986). Nos três trabalhos, testes são realizados para partículas de 80 μm a uma temperatura inicial de 600 K, as quais são injetadas em uma atmosfera aquecida a 1750 K. Como podemos observar os três resultados são similares.

A extensão da calcinação foi validada mediante comparação com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu *et al.* (1994). Uma solução analítica estabelecida por este autor também foi objeto de comparação. Pela Fig. 12, pode-se observar que a solução obtida neste trabalho está muito próxima da solução analítica do modelo proposto por Nair e Yavuzkurt (1997) e aproxima-se razoavelmente dos dados experimentais.

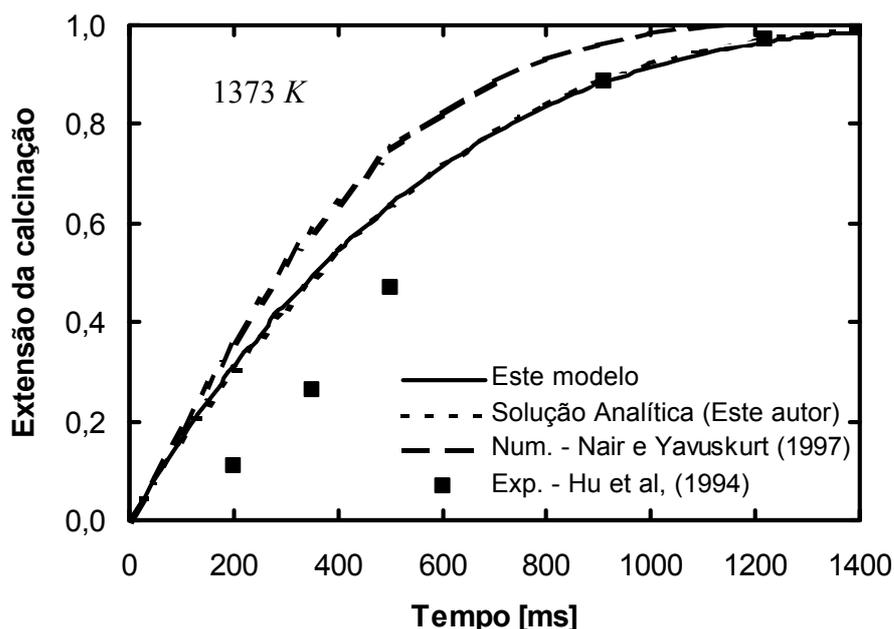


Figura 12: Comparação da extensão da calcinação obtida pelo modelo com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu *et al.* (1994).

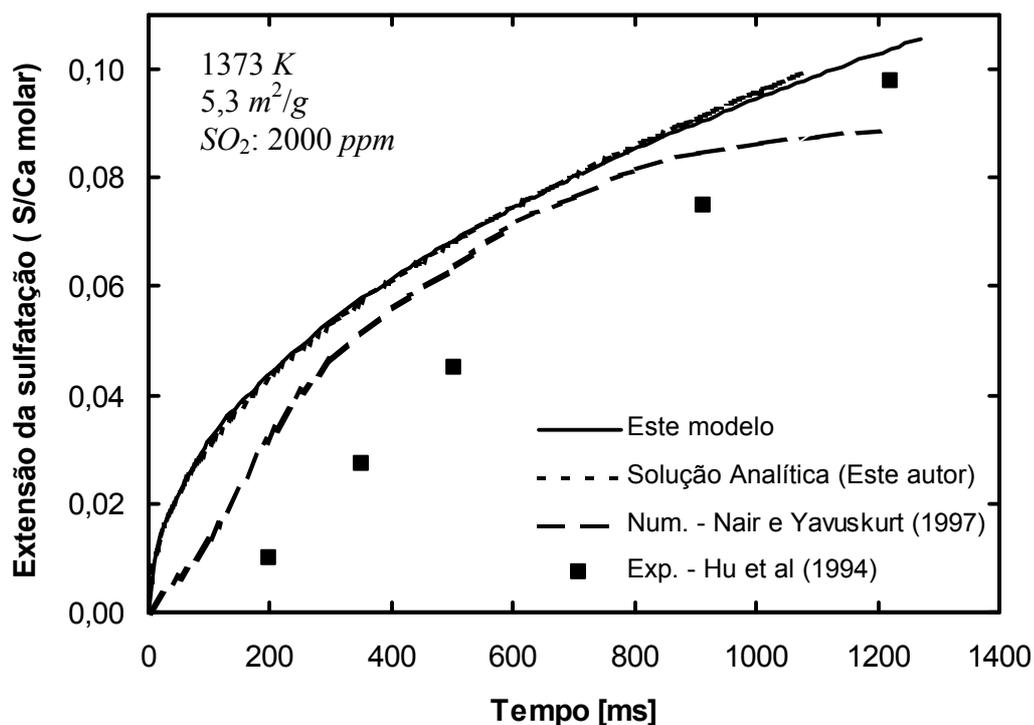


Figura 13: Comparação da extensão da sulfatação obtida pelo modelo para pedra calcária com 45 mm de diâmetro com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu *et al.* (1994).

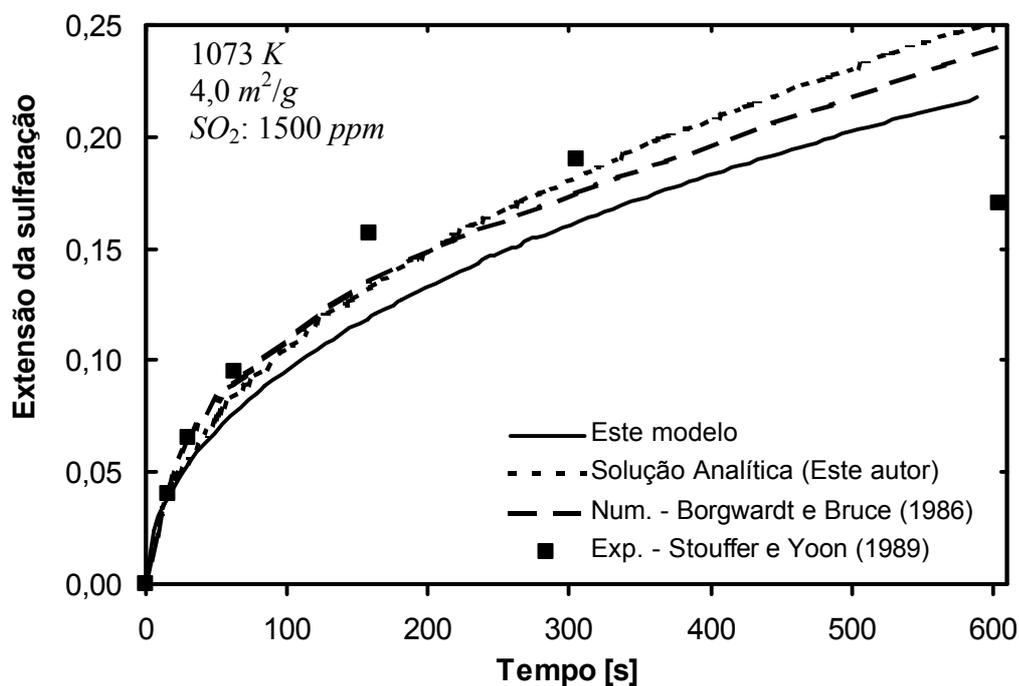


Figura 14: Comparação dos resultados obtidos pelo modelo para a conversão de Ca para CaSO₄ com resultados numéricos de Borgwardt e Bruce (1986) e experimentais de Stouffer e Yoon (1989) para área BET 4 m²/g.

Os testes foram efetuados para partículas de pedra calcária de 45 μm de diâmetro e área BET de 20 m^2/g injetadas em um ambiente a temperatura de 1373 K. Durante os testes para calcinação, o fluxo mássico de carvão foi reduzido a um fator insignificante, de modo que somente o fenômeno da calcinação pudesse ser avaliado.

Na Fig. 13 comparam-se os resultados numéricos obtidos por este modelo para a sulfatação de partículas de pedra calcária, contra os resultados também numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu *et al.* (1994), para um temperatura ambiente de 1373 K, partículas de 45 μm de diâmetro e área BET 5,3 m^2/g . Uma solução analítica obtida por este autor para o modelo de Stouffer e Yoon (1989) também foi objeto de comparação.

Como se pode observar, a solução numérica obtida pelo modelo apresenta boa concordância com a solução analítica. No entanto, existe uma certa discrepância com relação aos resultados experimentais, os quais são reduzidos monotonicamente com o passar do tempo. Depois de 1,2 s a concordância já é bastante razoável e um pouco melhor que os resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997). Ressalte-se que a pedra calcária utilizada nos testes tem área BET bastante reduzida, 5,3 m^2/g , o que em teoria deveria inibir a taxa de sulfatação. No entanto, a concentração de SO_2 é bastante elevada, 2000 ppm, o que promove altas taxas iniciais de sulfatação, como pode ser observado na Fig. 13.

Já os resultados mostrados na Fig. 14 apresentam concordância mais significativa. Nela comparam-se os resultados obtidos pelo modelo para a taxa de conversão de Ca para CaSO_4 , com resultados numéricos de Borgwardt e Bruce (1986) para pedra calcária com área BET 4,0 m^2/g em uma temperatura ambiente de 1073 K na presença de uma concentração de 1500 ppm de SO_2 . Neste caso, a solução obtida pelo modelo é um pouco diferente da solução analítica, mas está mais próxima dos resultados numéricos de Borgwardt e Bruce (1986). Esta distorção do modelo em relação à solução analítica pode ser explicada mediante uma análise do fator tempo. Na Fig. 13 a comparação é feita nos primeiros 1,2 s, enquanto que na Fig. 14 a comparação é efetuada num período de 600 s. Isto implica que para pequenos intervalos de tempo, até aproximadamente 30 s, a solução numérica do modelo está muito próxima de todos os outros resultados. As distorções se agravam quando temos grandes intervalos de tempo. Saliente-se que isto não é um problema neste trabalho, pois os tempos de residência a serem considerados, tanto para o carvão, quanto para a pedra calcária, giram em torno de um segundo. Este fato, inclusive, vem favorecer a calcinação da pedra calcária a altas temperaturas sem, no entanto, provocar a chamada requeima, a qual promoveria a perda da reatividade da mesma.

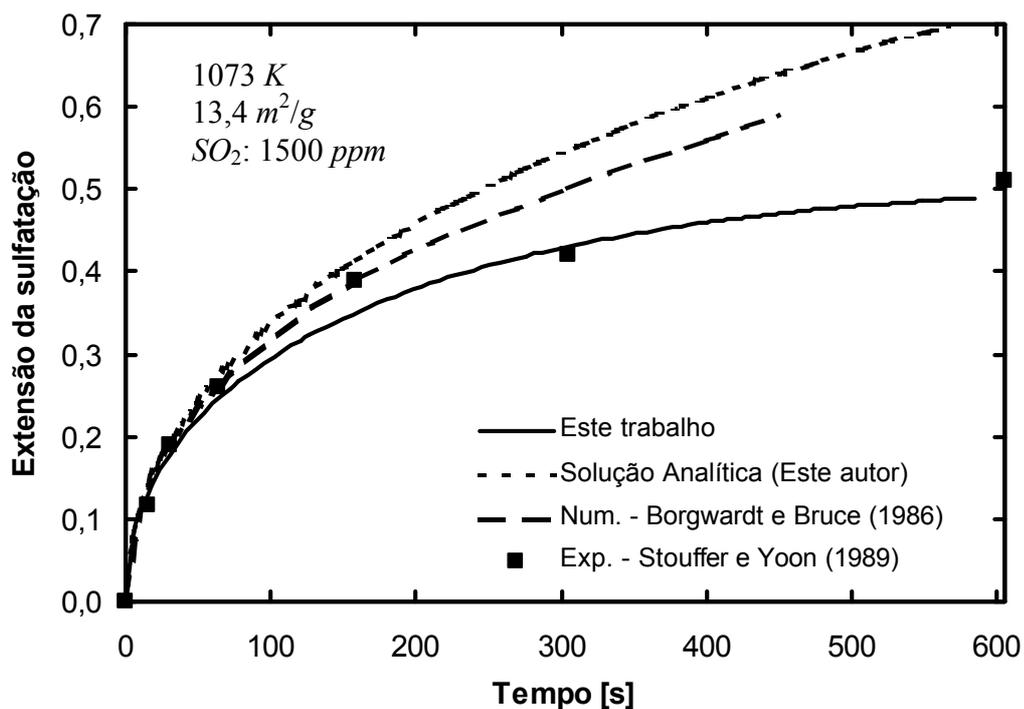


Figura 15: Comparação dos resultados obtidos pelo modelo para a conversão de Ca para $CaSO_4$ com resultados numéricos de Borgwardt e Bruce (1986) e experimentais de Stouffer e Yoon (1989) para área BET 13,4 m²/g.

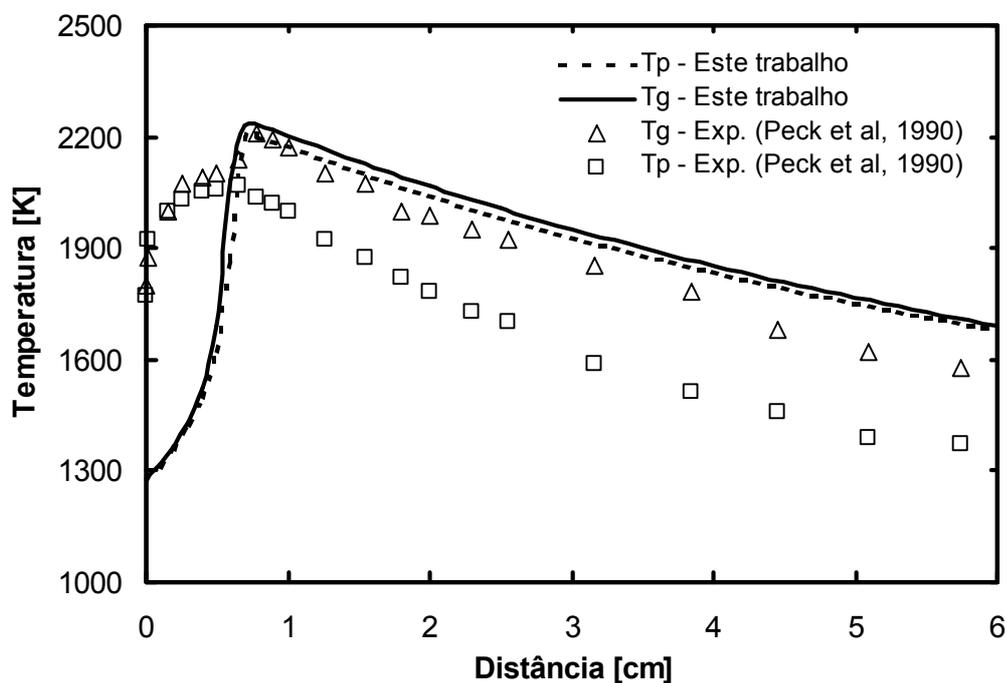


Figura 16: Comparação entre a temperatura do gás e partícula com resultados experimentais de Peck *et al.* (1990).

Na Fig. 15 compara-se mais uma vez o resultado obtido pelo modelo para a conversão de Ca para $CaSO_4$ com resultados numéricos de Borgwardt e Bruce (1986) e experimentais de Stouffer e Yoon (1989), mas agora para área BET $13,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Observe-se que mesmo para tempos mais longos, existe uma tendência do modelo em permanecer próximo aos resultados experimentais, enquanto as demais soluções tendem a afastar-se dos mesmos com o passar do tempo. Estes resultados são um pouco melhores, pois a área disponível para sulfatação foi incrementada, o que facilita o processo (ver Eq. 5.141) já que no modelo a taxa de sulfatação cresce com o quadrado da área BET.

Com o objetivo de validar os resultados numéricos obtidos pelo modelo para os perfis de concentração da composição gasosa no decorrer do canal, escolheu-se o trabalho experimental de Peck *et al.* (1990). Para efetuar a comparação, condições a respeito do oxidante (23% O_2 e 77% Ar), da relação combustível / ar (285 mg/l), da composição do carvão e das perdas de calor para as paredes, além de outras, foram obedecidas. Com relação à composição do carvão, nesta fase, o volátil H_2S foi substituído por HCN e N_2 com frações de massa apropriadas.

Os resultados obtidos para a temperatura do gás e partículas são mostrados na Fig. 16. Observa-se nesta figura, que a escala de tempo foi ajustada de modo que os picos de temperatura numéricos deste trabalho e experimentais de Peck *et al.* (1990) apresentassem uma boa concordância, o que corresponde, neste trabalho, a uma temperatura inicial do gás e partículas de

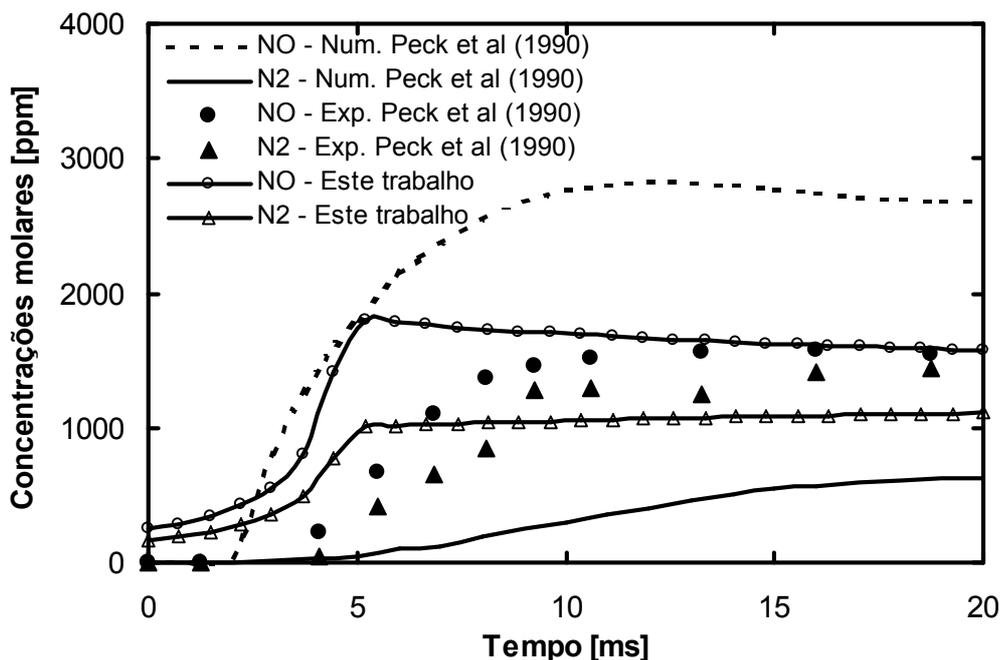


Figura 17: Comparação das concentrações de NO e N_2 obtidas pelo modelo com resultados numéricos e experimentais de Peck *et al.* (1990).

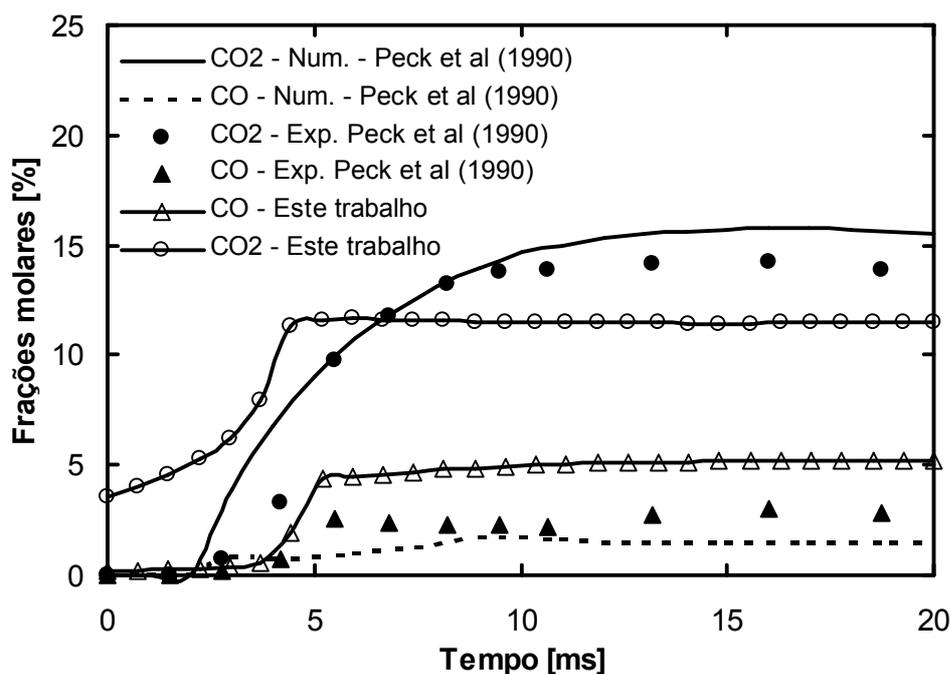


Figura 18: Comparação das concentrações de CO e CO_2 obtidas pelo modelo com resultados numéricos e experimentais de Peck *et al.* (1990).

1380 K. Esta condição foi estabelecida, pois é o pico de temperatura na fase gasosa quem determina a concentração da maioria das espécies, principalmente os derivados de NO_x , tema abordado no trabalho de Peck *et al.* (1990). Por uma observação da Fig. 16, constata-se que os níveis de temperatura do gás são bastante próximos aos dados experimentais, o que justifica a escolha do trabalho de Peck *et al.* (1990) para efeitos de validação deste trabalho. Além disso, o mecanismo de reações utilizado por este modelo engloba quase todas as reações elementares utilizadas por Peck *et al.* (1990) e ainda muitas outras.

As concentrações de NO e N_2 estabelecidos pelo modelo são comparados aos resultados numéricos e experimentais de Peck *et al.* (1990) por intermédio da Fig. 17. Como se pode constatar, existe uma discrepância inicial, no entanto, ao final do período avaliado a concentração de NO é muito próxima aos valores experimentais. Na Fig. 18 comparam-se as concentrações de CO e CO_2 obtidas pelo modelo com resultados numéricos e experimentais de Peck *et al.* (1990). Pode-se constatar que os resultados numéricos têm tendências contrárias, isto é, enquanto um perfil é superestimado, o outro é subestimado para a mesma substância. A discrepância pode estar relacionada com a composição do carvão, pois Peck *et al.* (1990) apresenta uma análise da composição do carvão intermediária entre aproximada e elementar, o que dificultou o estabelecimento de uma composição total com base na análise imediata. Uma ou

outra espécie pode ter sido super ou subavaliada. Além disto, em nenhum momento Peck *et al.* (1990) esclarecem como tratam as reações heterogêneas na superfície do combustível. Eles consideram várias reações elementares que produzem CO e CO_2 , no entanto, aparentemente todas são homogêneas.

Pelo exposto, supõe-se que a partir das comparações efetuadas com outros autores, ainda que não completas, permitem que se faça a partir de agora uma exploração em vários aspectos inerentes à combustão de carvão pulverizado de modo que se possa contribuir com o conhecimento de pormenores ainda não esclarecidos no fenômeno estudado, bem como possibilitar, futuramente, a construção de combustores mais eficazes e seguros.

7.2 Descrição geral do mecanismo de combustão e o papel do mecanismo de reação

No estabelecimento das características energéticas dos sistemas combustivos, isto é, na determinação de propriedades como T_p , T_g , W , etc., se poderia utilizar mecanismos reduzidos de reação e até mesmo cinética total. No entanto, quando se quer explicar o comportamento de várias espécies, inclusive aquelas que se julga poluentes do meio ambiente (NO , NO_2 , SO , SO_2 , CO , fuligem), necessita-se de mecanismos detalhados e que comportem o maior número possível de reações e espécies. Todo o processo pode ser comprometido mediante a supressão de alguma reação ou espécie. Fenômenos como a ignição, por exemplo, sofrem influência direta do mecanismo de reações.

Nesta seção descreve-se o comportamento das propriedades T_p , T_g , W , \bar{G}_V , \bar{G}_C , \bar{G}_R envolvidas e também demonstra-se a importância de um bem estabelecido mecanismo de reações elementares na evolução destas propriedades e das principais espécies envolvidas na simulação da combustão de carvão pulverizado. Nesta etapa do trabalho comparam-se dois diferentes mecanismos. O primeiro, intitulado Mech_150, contém 152 reações químicas e envolve 50 espécies. O segundo, intitulado Mech_500, contém 500 reações e envolve 88 espécies químicas diferentes. Este último inclui sub-mecanismos de formação e destruição de SO_x e NO_x , combustão de hidrocarbonetos (até C_6H_6), além de outros.

O combustível utilizado nestes testes é um carvão do tipo betuminoso com baixo teor de voláteis e fórmula elementar $C_{6,79744}H_{2,66970}O_{0,47466}Al_{0,11059}Si_{0,06267}S_{0,057059}$. Sua caracterização consta da Tab. 7. Por ser o teor de umidade bastante baixo, ela foi desconsiderada nesta etapa do trabalho. A temperatura inicial do gás foi de 1073 K e das partículas de carvão de 300 K. Todas as partículas de carvão possuem o mesmo diâmetro em cada simulação.

Como forma de ilustração e com o objetivo de promover um melhor entendimento do estudo em curso delinea-se na Fig. 19, os resultados obtidos com o mecanismo Mech_500 para o consumo normalizado de voláteis, cinza e carbono nas partículas de carvão e temperaturas do gás e partículas, respectivamente.

Esta figura serve para avaliar o desempenho do modelo. Pode-se observar que a liberação dos voláteis ocorre rapidamente, enquanto que a cinza é formada de maneira lenta e gradual. Este fato pode ser explicado mediante inspeção da Eq. (5.42), a qual depende diretamente da massa específica do carbono. Como a massa específica é reduzida durante o consumo de voláteis, automaticamente a formação de cinza é reduzida. Este fato comprova situações experimentais onde o resíduo da queima do carvão dá origem a chamada “craca”. Parte da energia necessária à este processo advém da fase gasosa.

Já o carbono é queimado paralelamente à devolatilização, contudo, seu consumo é intensificado com o incremento da temperatura do gás pela queima dos voláteis. Isto implica no estabelecimento de uma pequena região onde devolatilização e queima do carbono são simultâneas. Com o término dos voláteis toda a energia produzida é utilizada no aquecimento da partícula. Quanto mais rapidamente a partícula é aquecida, maior é a taxa de consumo de carbono, que por sua vez gera mais calor via reações heterogêneas.

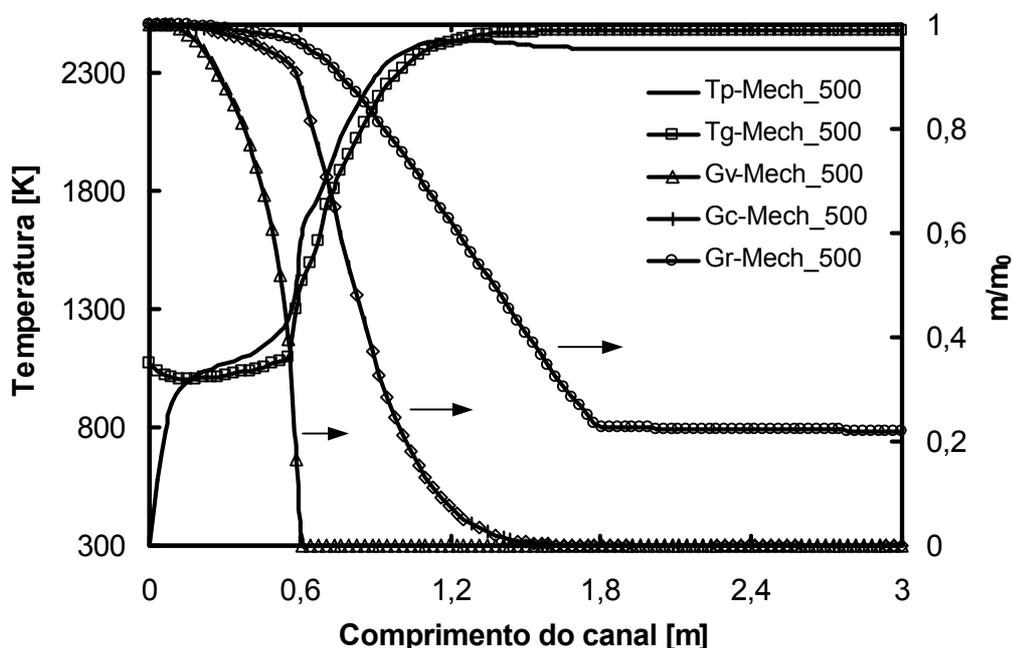


Figura 19: Consumo normalizado de massa de carbono, cinza e voláteis, sem umidade (escala da direita) e temperaturas do gás e partículas (escala da esquerda) utilizando o mecanismo Mech_500.

Durante a queima do coque remanescente, considera-se que a pressão parcial de O_2 na superfície da partícula é igual a do meio gasoso. Na ausência de voláteis pode-se assumir este fato, pois como mostram Monson *et al.* (1995), para pressões próximas a atmosférica, a taxa de queima sofre controle cinético e depende exponencialmente da pressão parcial do oxigênio.

Neste trabalho pode-se identificar que o tempo necessário para a devolatilização depende amplamente do calor de pirólise da matéria volátil. Neste aspecto, algumas dificuldades iniciais foram encontradas devido a grande diversidade de valores encontrados na literatura. Somente para termos uma idéia, Bradley *et al.* (2001) em seu modelo matemático desenvolvido recentemente, utiliza o valor de $1,725 \times 10^6$ J/kg como calor de pirólise. Já Veras *et al.* (1998) utiliza o valor de $0,22 \times 10^6$ J/kg para os voláteis de maior peso molecular. Assim alguns testes foram realizados e o valor empírico de 1×10^6 J/kg foi adotado.

No início do canal, ainda de acordo com a Fig. 19, a temperatura do gás sofre um ligeiro declínio. Isto se deve ao aquecimento inicial das partículas de carvão. Uma vez aquecidas, a temperatura das partículas é sempre superior a temperatura do gás, à exceção da região onde o carbono já foi totalmente consumido, restando apenas a matéria não combustível. Observa-se ainda que ocorre um salto na temperatura do escoamento originário da ignição da matéria volátil. Ela ignição ocorre depois que a mistura ar/combustível ultrapassa o limite de flamabilidade, no entanto, neste trabalho, este fato não foi estudado em seus pormenores.

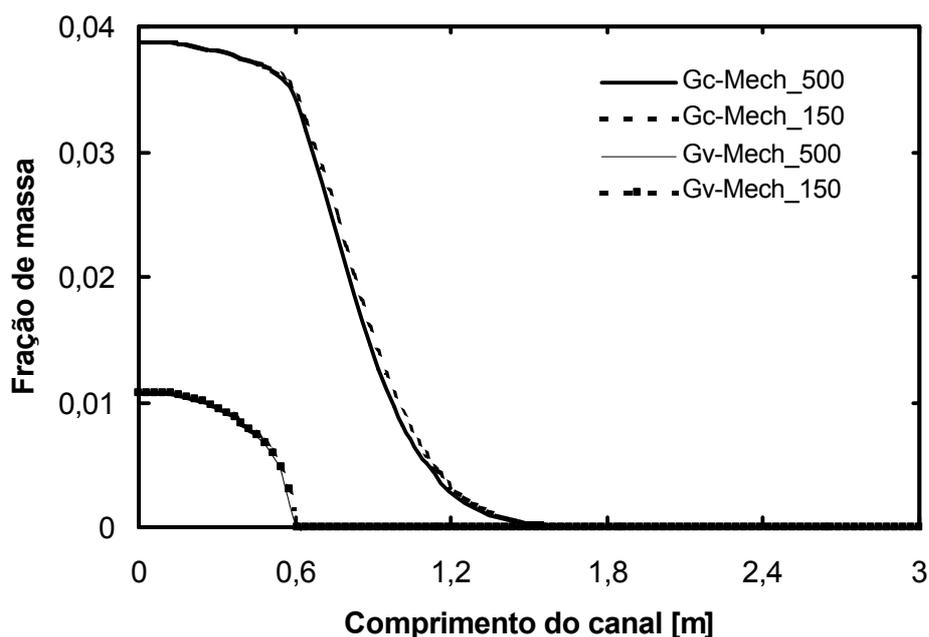


Figura 20: Comparação do consumo de massa de carbono e voláteis entre os mecanismos Mech_500 e Mech_150.

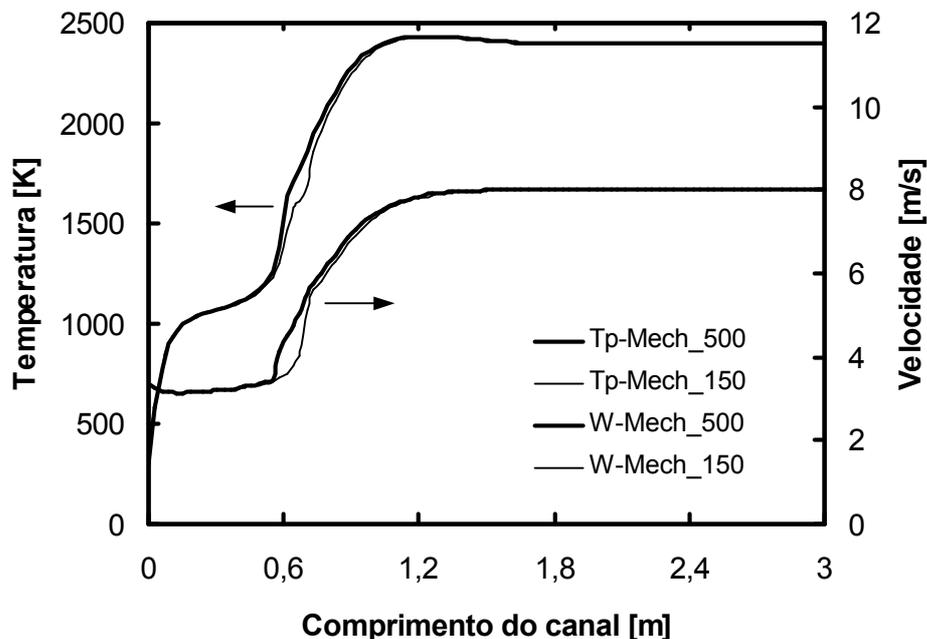


Figura 21: Temperatura da partícula e velocidade do escoamento obtida com os mecanismos Mech_500 e Mech_150.

Na Fig. 20 compara-se o consumo de carbono e voláteis com a utilização dos dois mecanismos. Como se pode observar, não existe uma diferença significativa no consumo de massa quando aumentamos ou reduzimos o número de reações no mecanismo. O importante aqui é considerar as reações heterogêneas na superfície da partícula e os coeficientes que estabelecem as taxas de combustão.

Já na Fig. 21 avalia-se a temperatura das partículas pelos dois mecanismos. Observa-se que para o mecanismo Mech_500, a temperatura da partícula apresenta maiores valores na região de combustão mais intensa. O mesmo fato ocorre para a temperatura do gás. Isto é explicado observando-se o comportamento do CH_4 (Fig. 22) que inicia, neste mecanismo, antecipadamente sua combustão e pirólise. Este mecanismo é mais completo e por isto tem mais reações que destroem o CH_4 . Conseqüentemente, os perfis de velocidade e consumo global de massa ficam ligeiramente diferenciados nesta região.

A Fig. 22 relata as concentrações de SO_3 ao longo do canal para os dois mecanismos. Como no mecanismo Mech_150 existem apenas duas reações reversíveis que envolvem SO_3 , é natural que suas taxas de formação e destruição sejam diferentes daquelas obtidas pelo Mech_500. A disparidade pode ser observada na mesma figura. Já no mecanismo Mech_500,

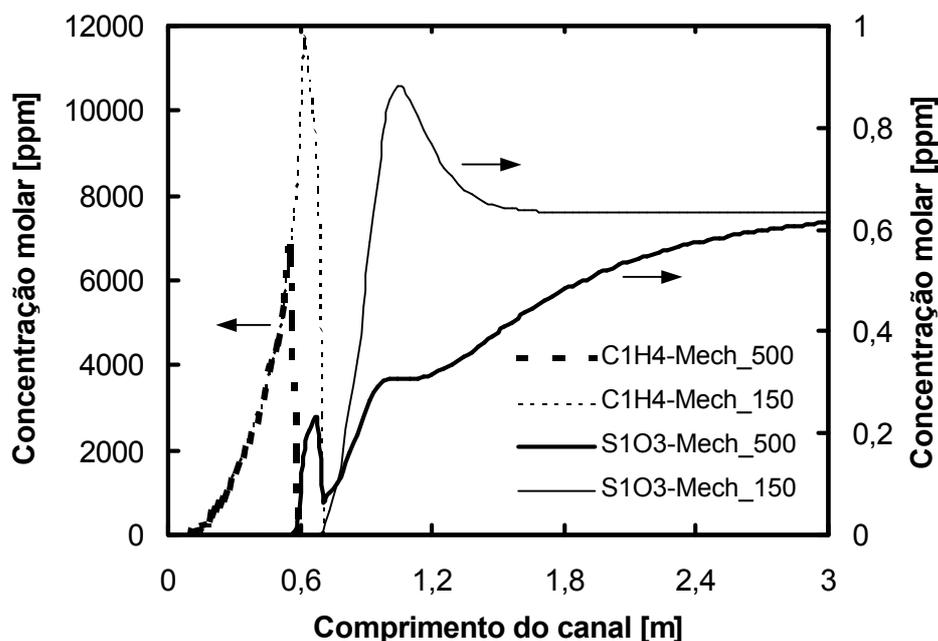


Figura 22: Evolução das concentrações de CH_4 e SO_3 pelos dois mecanismos no decorrer do canal.

tem-se 14 reações reversíveis que envolvem formação e destruição de SO_3 . Não há dúvida de que por este mecanismo suas taxas de formação e destruição estão mais bem representadas. Deve-se notar, no entanto, que em ambos os casos as concentrações são muito pequenas, da ordem de 1 ppm, e ambas coincidem ao final do canal. Isto porque, em ambos os casos, mesmo possuindo perfis diferenciados, elas tendem ao equilíbrio químico.

Na Fig. 23 faz-se uma comparação entre a formação de H_2S e SO_2 pelos dois mecanismos. Note-se que existe uma discrepância acentuada na formação de H_2S pelos dois mecanismos. Isto pode ser explicado, pelo fato do mecanismo Mech_500, muito mais completo, possuir 14 reações reversíveis que determinam a pirólise do H_2S assim que ele é liberado para o meio reagente, transformando-o rapidamente em SO , SO_3 , H_2SO e principalmente SO_2 . Já o mecanismo Mech_150 possui apenas 5 reações reversíveis. Com o aparecimento de novas espécies como H_2SO , a formação de SO e SO_2 pelo mecanismo Mech_500 é um pouco inferior, evidenciando sua capacidade em tratar com substâncias derivadas de S .

Os perfis de concentração obtidos para o átomo H pelos dois mecanismos apresentam perfis similares ao longo do canal. Já a espécie H_2 (Fig. 24) tem perfis totalmente diferentes. Este fato pode ser explicado por um rápido exame da Fig. 22, a qual demonstra que o CH_4 é consumido de maneira mais eficiente durante sua pirólise e posterior combustão. O mesmo

ocorre com todos os combustíveis hidrocarbonetos, entre eles o C_6H_6 . Este fato inibe o aparecimento do radical H_2 . Deve-se citar a importância da análise das concentrações de espécies como CH_4 , H e H_2 devido a sua importante influência na ignição dos combustíveis gasosos.

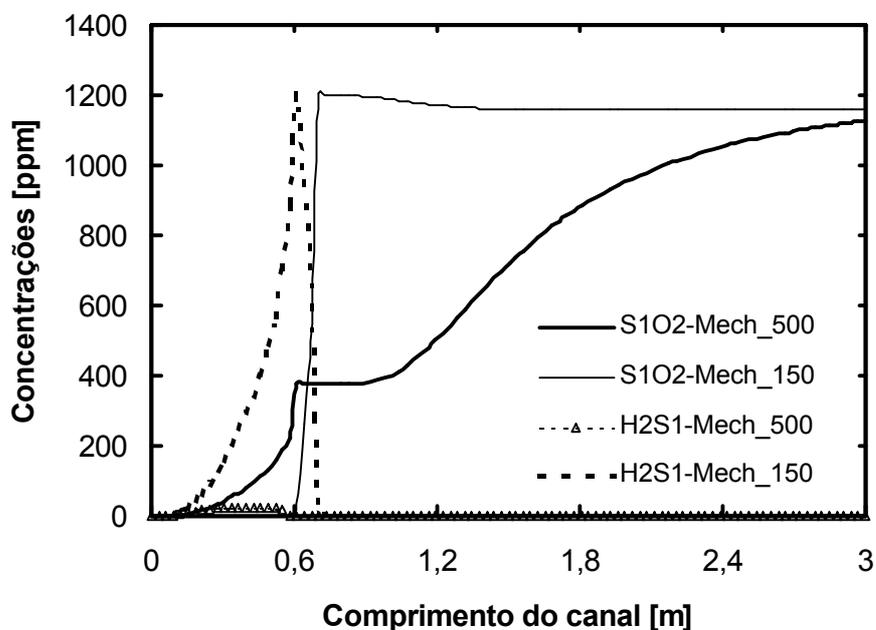


Figura 23: Evolução das concentrações de H_2S e SO_2 pelos dois mecanismos de reação.

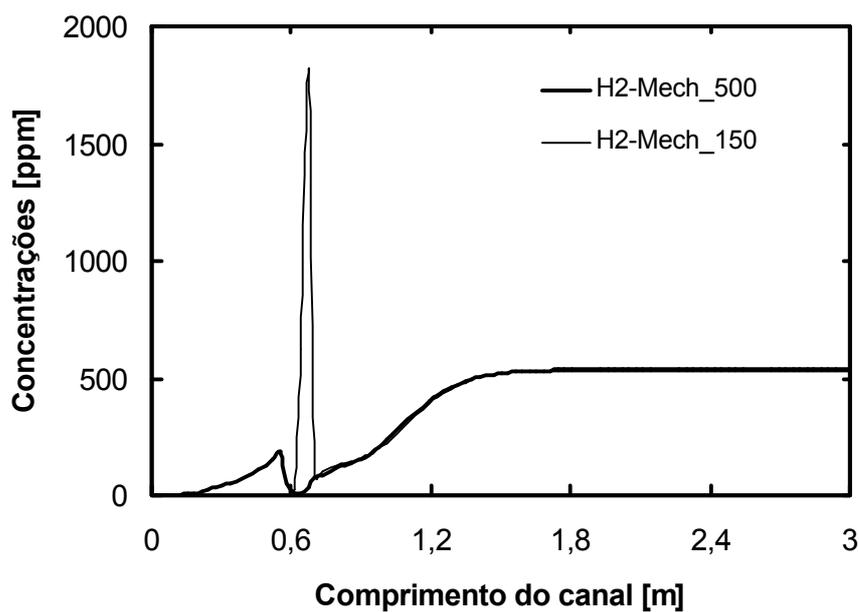


Figura 24: Evolução da concentração de H_2 pelos dois mecanismos.

Evidentemente que, como o processo todo é ligeiramente incrementado com o mecanismo Mech_500, a formação de CO e CO_2 também é antecipada, mas tendem, respectivamente, a um mesmo valor no equilíbrio. Já as espécies NO_x não apresentaram diferença significativa entre suas evoluções no decorrer do canal para os dois mecanismos. Ressalte-se que o mecanismo Mech_500 possui 95 reações que envolvem N , enquanto o mecanismo Mech_150 possui 48 reações. Isto implica numa restrita influência das reações com N acrescentadas ao mecanismo Mech_500 em relação ao Mech_150.

Pelo exposto nesta seção, fica evidente que o mecanismo de reações desempenha papel fundamental na modelagem de sistemas combustivos. Por outro lado, não só as reações são importantes, mas também as bases de dados termodinâmicos utilizadas devem ser confiáveis (Martin e Brown, 1989). Por isto, neste trabalho, várias bases de dados foram utilizadas como fonte de reações e dados termodinâmicos.

7.3 Influência do diâmetro das partículas de carvão

Os testes executados com o intuito de avaliar a influência do diâmetro da partícula de carvão nos perfis de temperatura, consumo e concentrações, utilizaram como combustível os dois tipos de carvão caracterizados na Tab. 7, considerando, inclusive, a umidade tal como está especificada. As demais condições iniciais foram mantidas. Para maior facilidade de identificação, o carvão betuminoso será doravante simplesmente denominado de carvão tipo 1 e o carvão sub-betuminoso simplesmente de tipo 2. O mecanismo de reações utilizado nestas e em todas as simulações foi o Mech_500. Foram avaliados nesta etapa os diâmetros 20, 50, 100, 200 e 500 μm para os dois tipos de carvão. Alguns parâmetros comuns a todos os testes foram estabelecidos no início do capítulo.

A Fig. 25 mostra a variação da temperatura das partículas do carvão tipo 1 para vários diâmetros. Como se pode observar, todos os perfis são análogos e o tempo de queima é incrementado com o diâmetro, isto é, quanto menor é a partícula, mais íngreme é o seu perfil de temperatura. No entanto, para diâmetros maiores, no caso 500 μm , aparece um pico de temperatura. Isto ocorre porque o consumo de carvão é mantido e apenas o diâmetro das partículas é alterado. Desta forma, tendo as partículas um maior diâmetro, as trocas de calor entre gás e partículas são dificultadas devido à redução da área total de contato entre as fases. Pode-se observar ainda, regiões perfeitamente delimitadas onde ocorre, sobretudo, a devolatilização ou a queima do carbono. Reparemos que para o diâmetro de 500 μm , a partícula é aquecida lentamente entre 0 e 3,2 m . É a região de devolatilização. Este lento aquecimento

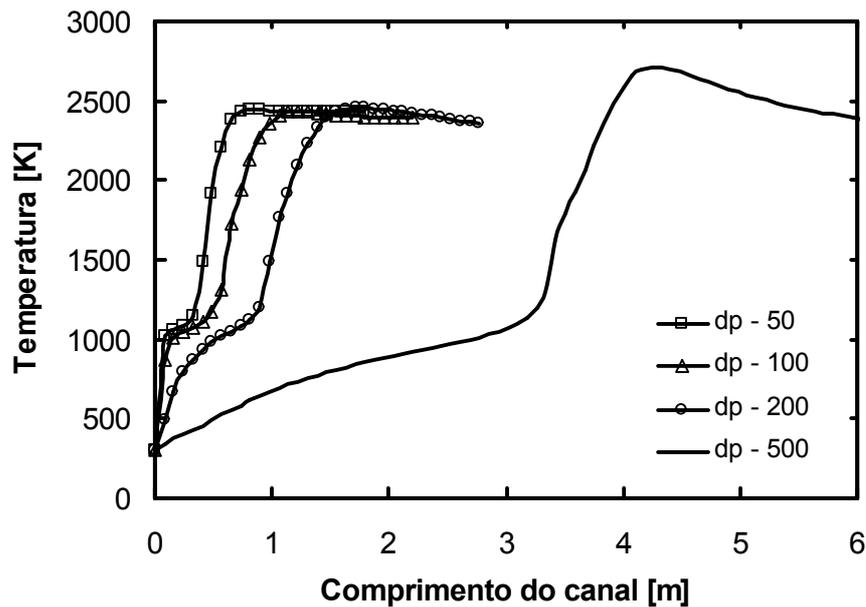


Figura 25: Variação da temperatura das partículas de carvão tipo 1 para vários diâmetros.

deve-se ao fato do calor de pirólise possuir valores bastante elevados, fazendo com que o calor absorvido seja utilizado na devolatilização e não no aquecimento da partícula. Grande parte da energia gerada pelas reações heterogêneas é utilizada na devolatilização. Deve-se ressaltar, mais uma vez, a importância do valor numérico do calor latente em simulações numéricas que envolvam devolatilização. Com o término desta, a energia liberada é canalizada para o incremento da temperatura da partícula.

Observa-se este fato claramente nas partículas com 500 μm de diâmetro, onde, a partir de 3,2 m sua temperatura cresce rapidamente. É a região correspondente à frente de chama; a região de ignição e queima completa da matéria volátil presente na fase gasosa. A partir de 3,5 m , aproximadamente, ocorrem apenas reações heterogêneas na superfície da partícula. Grandes quantidades de energia são liberadas incrementando consideravelmente sua temperatura. A partir do término da combustão, a tendência é o equilíbrio térmico com o escoamento que se encontra a uma temperatura ligeiramente menor. Quanto aos demais diâmetros, as conclusões tornam-se claras mediante inspeção da Fig 25.

A temperatura do gás para o carvão tipo 1, mostrada na Fig. 26, também delinea comportamentos semelhantes para todos os diâmetros, apresentando uma menor inclinação para pequenos diâmetros e uma maior extensão da curva para maiores diâmetros.

Constata-se que, enquanto a devolatilização não é completada, a temperatura do gás permanece praticamente estável. Observe-se ainda que, como o controle da vazão mássica

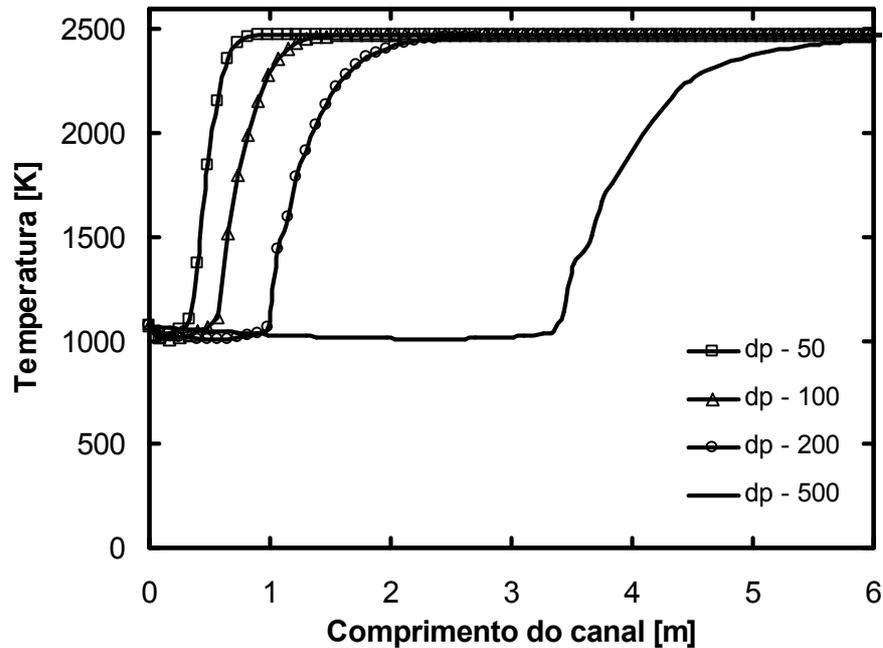


Figura 26: Variação da temperatura do gás para vários diâmetros do carvão tipo 1.

é cinético, ele depende exclusivamente da temperatura para que o processo seja desencadeado, com isto, admite-se que a devolatilização e queima do carbono podem ocorrer simultaneamente. Este fato pode ser comprovado mediante uma inspeção da Fig. 27. Note-se que mesmo em pequena escala, ocorre uma redução na quantidade de carbono presente na partícula. No entanto, seu consumo é realmente incrementado a partir do momento em que a matéria volátil é totalmente eliminada da partícula.

Como já relatado no trabalho de Veras *et al.* (1999) a devolatilização simultânea à combustão do carbono torna-se mais intensa com a redução do diâmetro das partículas. Pela Fig.27 pode-se observar este fenômeno. Partículas de 20 μm , do carvão tipo 1, apresentam altas taxas de sobreposição quando comparadas com outros diâmetros. Resultados obtidos para o carvão tipo 2, o qual possui alto teor de voláteis, apresentam este efeito de maneira mais pronunciada, isto é, maiores taxas de sobreposição quando efetuadas comparações para o mesmo diâmetro. Este efeito aparece, pois a medida em que se aumenta a fração de massa dos voláteis se reduz a fração de carbono, o que provoca um relativo incremento na sua taxa de combustão.

Com relação ao consumo global de massa, ambos carvões testados, apresentaram perfis similares, demonstrando relação entre o tempo de queima e o diâmetro da partícula (Fig. 28).

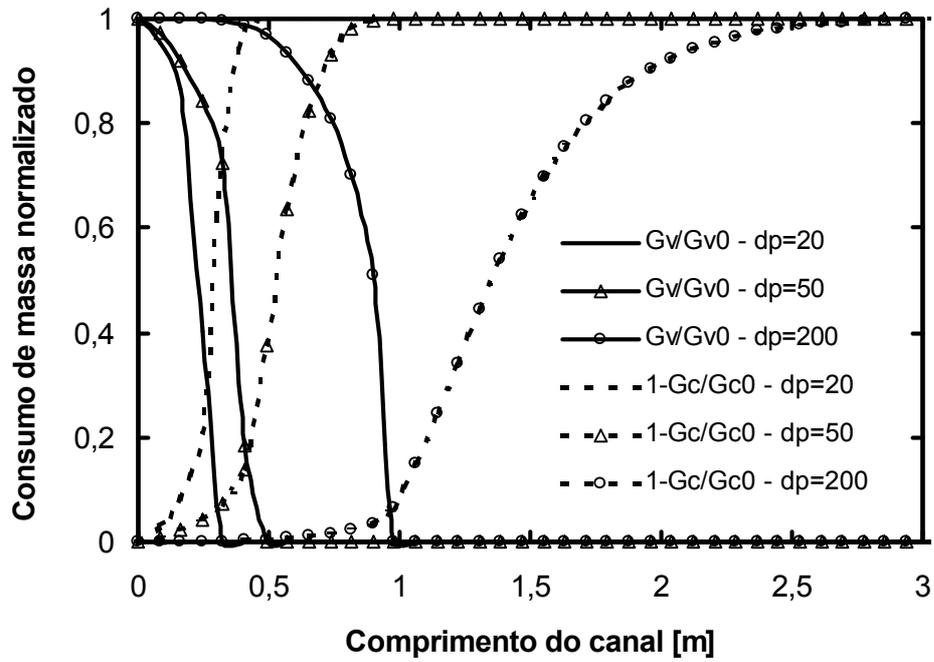


Figura 27: Consumo normalizado de voláteis e carbono das partículas de carvão tipo 1 para vários diâmetros.

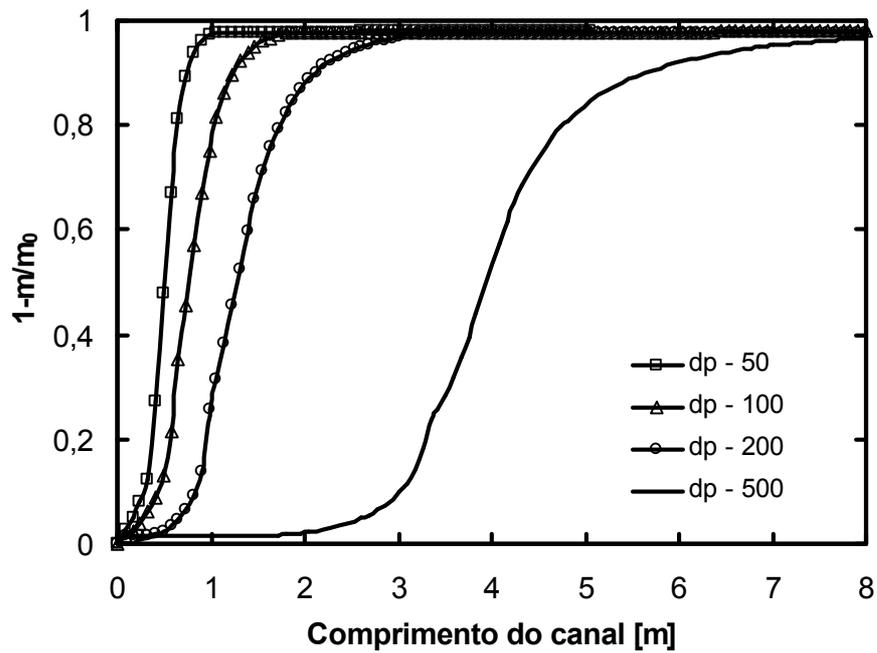


Figura 28: Consumo global de massa para vários diâmetros do carvão tipo 1.

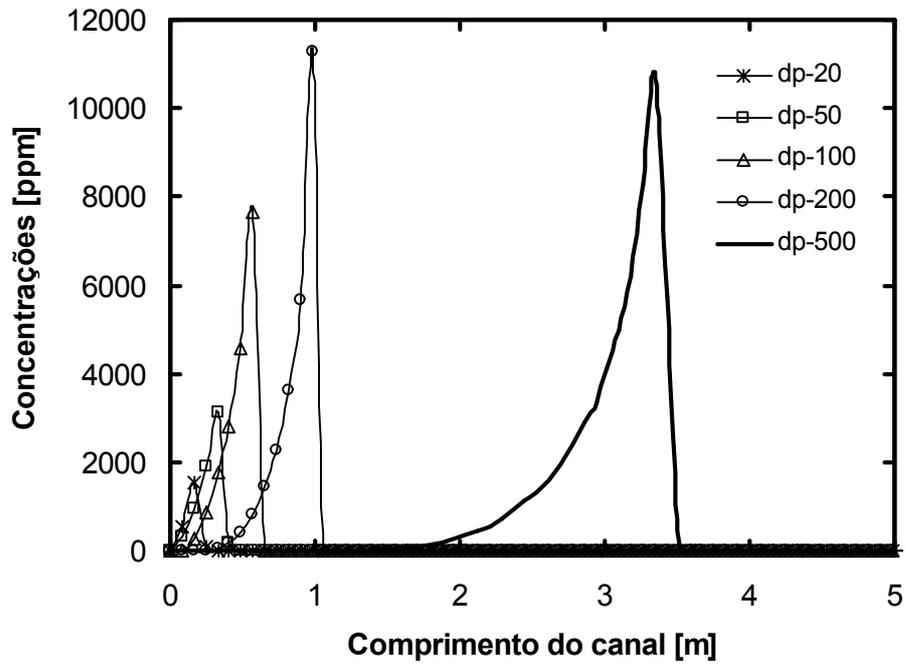


Figura 29: Evolução da concentração de CH_4 para o carvão tipo 1 e vários diâmetros ao longo do canal.

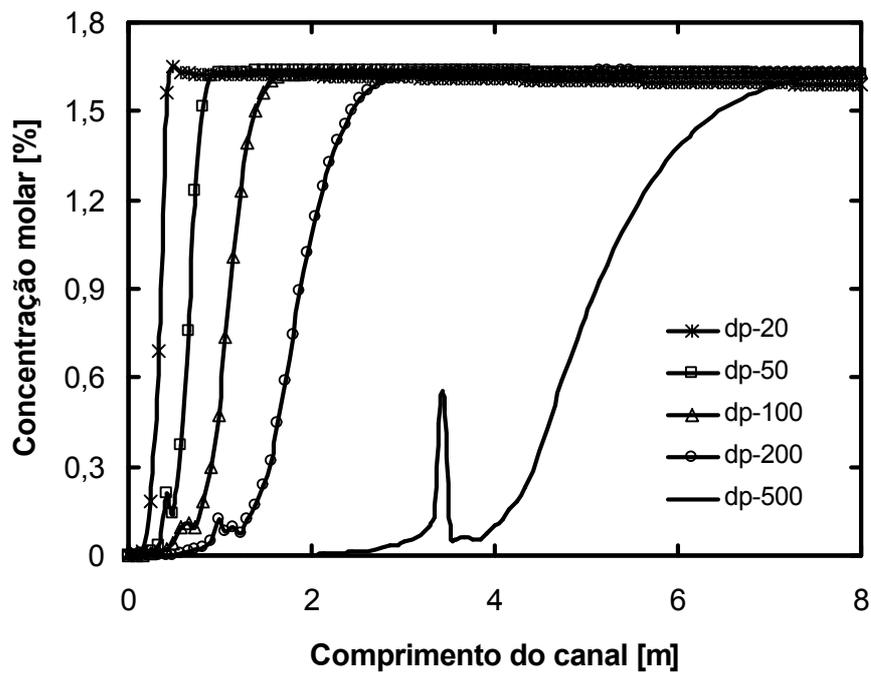


Figura 30: Perfis de concentração de CO ao longo do canal para vários diâmetros de partícula do carvão tipo 1.

A influência do diâmetro das partículas de carvão na composição gasosa também foi avaliada. A Fig. 29 apresenta os perfis de concentração de CH_4 ao longo do canal para o carvão tipo 1. Pode-se observar que, na medida em que o diâmetro é reduzido, o pico de concentração também o é. Isto ocorre porque quando reduzimos os diâmetros das partículas a área de contato entre fases é aumentada, mas o consumo de carvão é mantido. Com isto as trocas de calor são favorecidas e conseqüentemente a pirólise e queima dos hidrocarbonetos liberados são incrementadas. Ainda pela Fig. 29, pode-se estabelecer o ponto de ignição da mistura. Neste trabalho, no entanto, optamos por não efetuar uma análise mais criteriosa deste fenômeno.

Os perfis de CO , para vários diâmetros, são mostrados na Fig. 30. Nas partículas de menores diâmetros, as quais apresentam um rápido processo de queima, não é possível distinguir a formação de CO proveniente da devolatilização. Já para maiores diâmetros, como por exemplo para 500 μm , pode-se observar a existência de um pequeno pico em sua concentração, caracterizando uma lenta devolatilização. Com a ignição, ocorre a queima do CO liberado durante este período e, com o desenvolvimento do processo de combustão e conseqüente incremento da temperatura, sua concentração é novamente elevada até um mesmo patamar, similar para todos os diâmetros.

As concentrações de CO_2 e NO não são afetados pela variação no diâmetro das partículas de carvão. Os perfis encontrados são similares para todos os diâmetros testados, sendo apenas deslocados no interior do canal com o incremento do diâmetro. Este fato pode ser observado mediante uma rápida inspeção das Figs. B1 e B2 do apêndice B.

A Fig. 31 analisa as concentrações de SO_2 ao longo do canal para vários diâmetros de partícula do carvão tipo 1. Como pode ser observado, no início do processo, a concentração de SO_2 cresce rapidamente, especialmente para partículas de pequeno diâmetro, até estabilizar em um certo patamar, para em seguida, crescer novamente, tendendo assintoticamente ao valor de equilíbrio. Este fato pode ser explicado mediante uma análise criteriosa e simultânea das Figs. 31, 32 e 33. Pode-se constatar nestas figuras que, conforme o H_2S é liberado, ele é rapidamente transformado em SO_2 e H_2SO . Quanto menor a partícula maior é a produção de SO_2 em comparação com H_2SO . No entanto, a medida em que o diâmetro é incrementado, a quantidade de H_2SO presente no meio gasoso também o é. Isto leva a crer que as reações de formação do H_2SO são mais efetivas a medida em que o tempo de pirólise é incrementado. A taxa de troca de calor exerce papel fundamental nesta transformação. Para pequenas partículas a decomposição do H_2S é rápida o suficiente para evitar a formação de grandes concentrações de H_2SO .

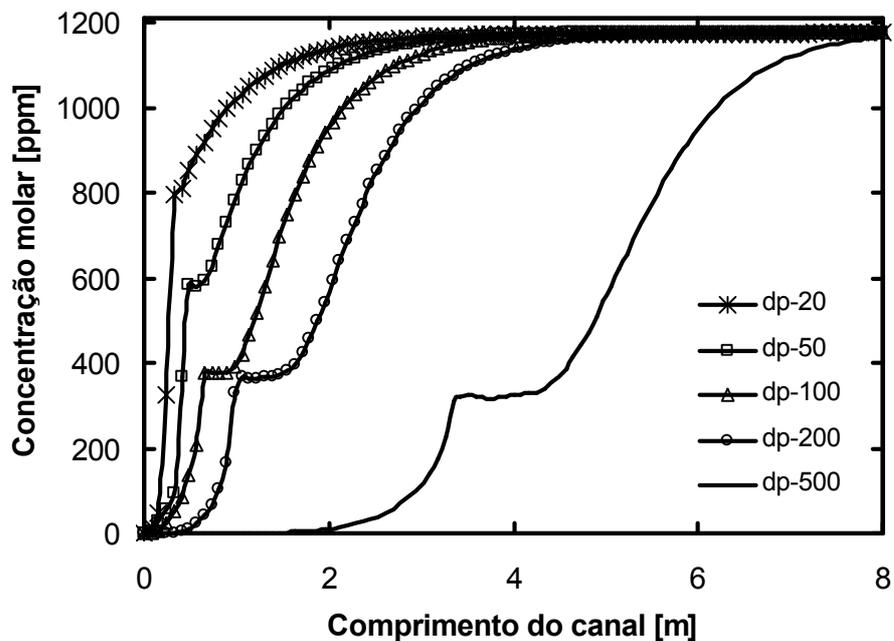


Figura 31: Concentrações de SO_2 ao longo do canal para vários diâmetros de partícula de carvão do tipo 1.

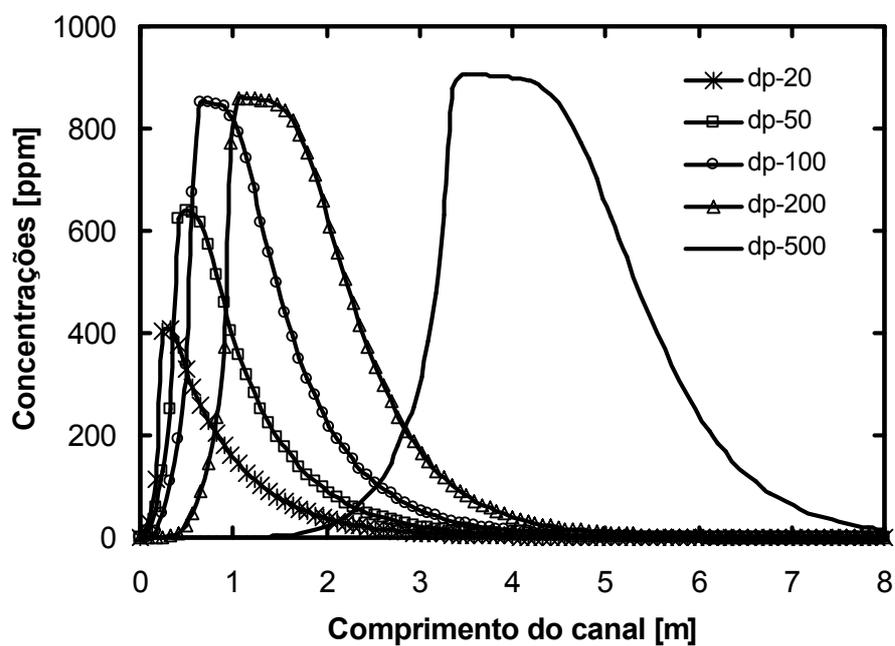


Figura 32: Concentrações de H_2SO ao longo do canal para vários diâmetros de partícula de carvão do tipo 1.

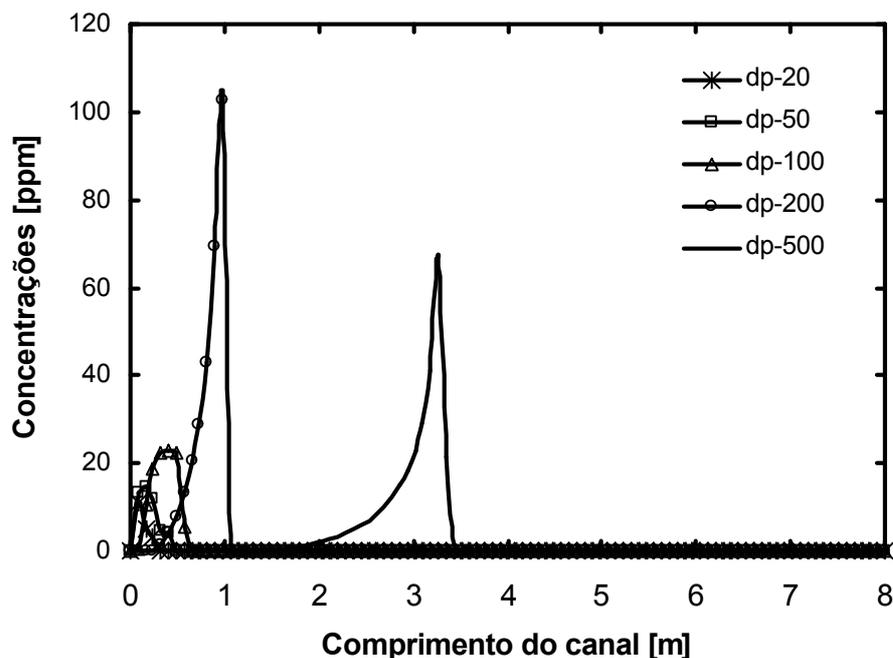
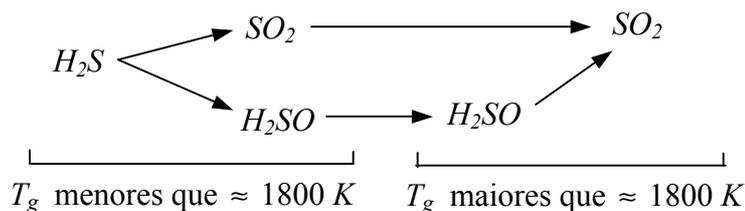


Figura 33: Concentrações de H_2S ao longo do canal para vários diâmetros de partícula de carvão do tipo 1.

Note-se que durante a pirólise do H_2S tanto SO_2 quanto H_2SO atingem certos patamares, os quais são mantidos durante o período de combustão do carbono. À medida em que a temperatura do gás atinge níveis mais elevados ($T_g \approx 2000\text{ K}$), o H_2SO decompõe-se para formar SO_2 .

Isto advém da grande energia de ativação das reações de decomposição do H_2SO . Quanto mais tempo as temperaturas permanecerem altas, mais H_2SO será transformado em SO_2 , até sua completa extinção. Observe-se que o SO_2 atinge cifras máximas de 1200 ppm enquanto que H_2SO atinge cifras em torno de 900 ppm , o que permite afirmar que o H_2SO é uma espécie que deve ser considerada no mecanismo de pirólise de substâncias que contém enxofre, sob pena de não representarmos com segurança a composição gasosa nos períodos durante e pós-combustão. Contudo, a literatura pesquisada não indica a presença de grandes quantidades de H_2SO na composição gasosa durante a combustão de carvão pulverizado, aliás, os modelos de combustão encontrados na literatura não consideram esta espécie. Acredita-se que este fato deve merecer maior atenção dos pesquisadores da área.

Para uma melhor compreensão dos fatos relatados, propõe-se a seguir um esquema simplificado da cinética de transformação de H_2S em H_2SO e SO_2 .



Utilizando partículas de 20 a 500 μm de diâmetro, efetuaram-se algumas comparações entre os dois tipos de carvão. A Fig. 34, por exemplo, compara os picos de temperatura do gás e partículas para os dois tipos. O carvão de tipo 1, por possuir um maior poder calorífico (vide Tab. 7) e menor quantidade de voláteis e umidade, atinge níveis superiores de temperatura tanto para o gás quanto para a partícula. Isto proporciona uma queima mais rápida e eficiente mesmo para grandes diâmetros, no entanto, gera grandes quantidades de NO (Fig. B2, apêndice B) devido ao elevado pico de temperatura. Notemos que a quantidade de NO produzida independe do tempo de existência (ou residência) da partícula, o que importa realmente é o nível de temperatura atingido.

O carvão de tipo 2, por possuir uma maior quantidade de voláteis e umidade, atinge níveis mais moderados de temperatura, pois mais calor é empregado na secagem, devolatilização

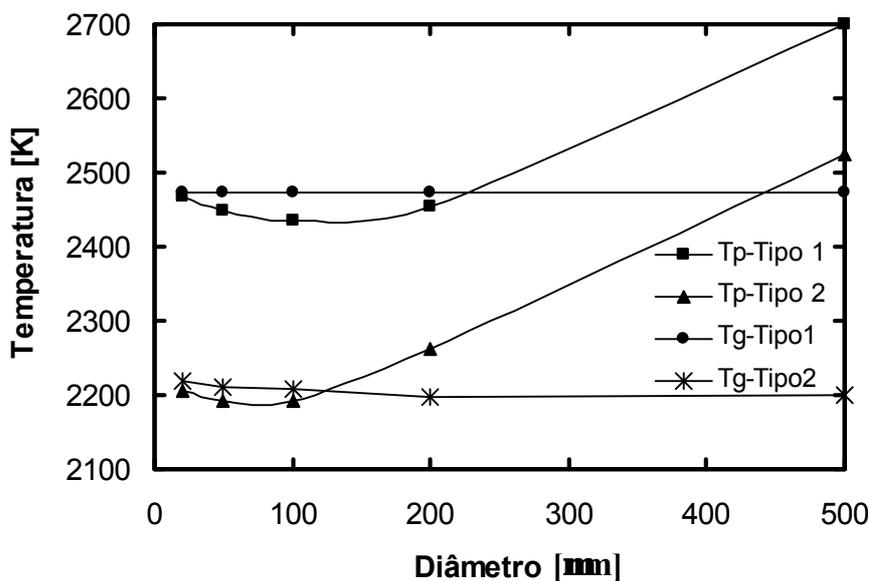


Figura 34: Picos de temperatura do gás e partículas obtidos para vários diâmetros do carvão tipo 1 e tipo 2.

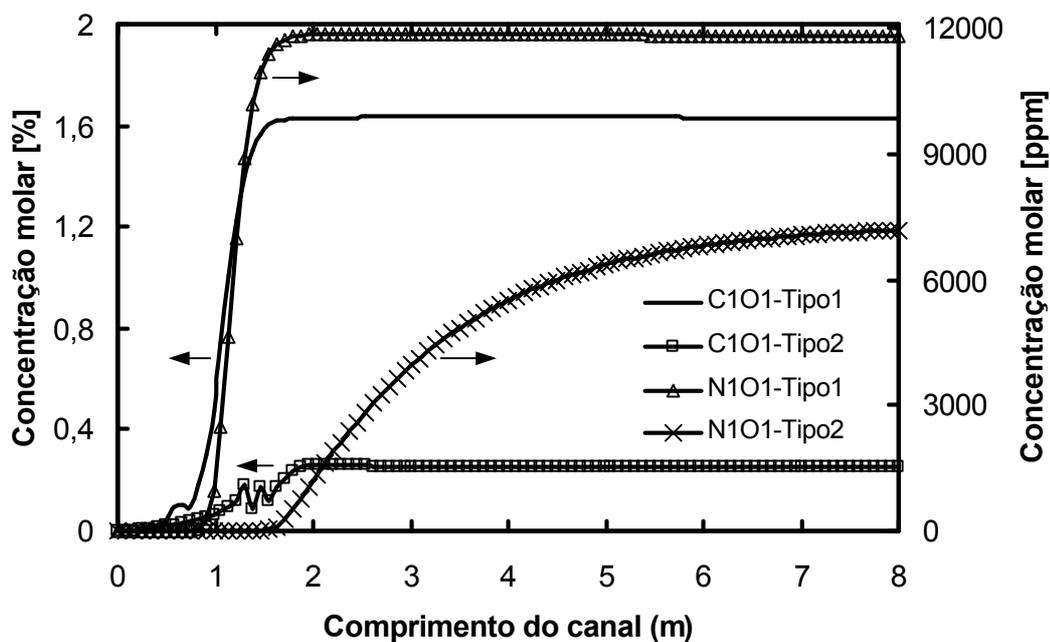


Figura 35: Concentrações de CO e NO ao longo do canal. Comparação entre os dois tipos de carvão para partículas de $100 \mu m$.

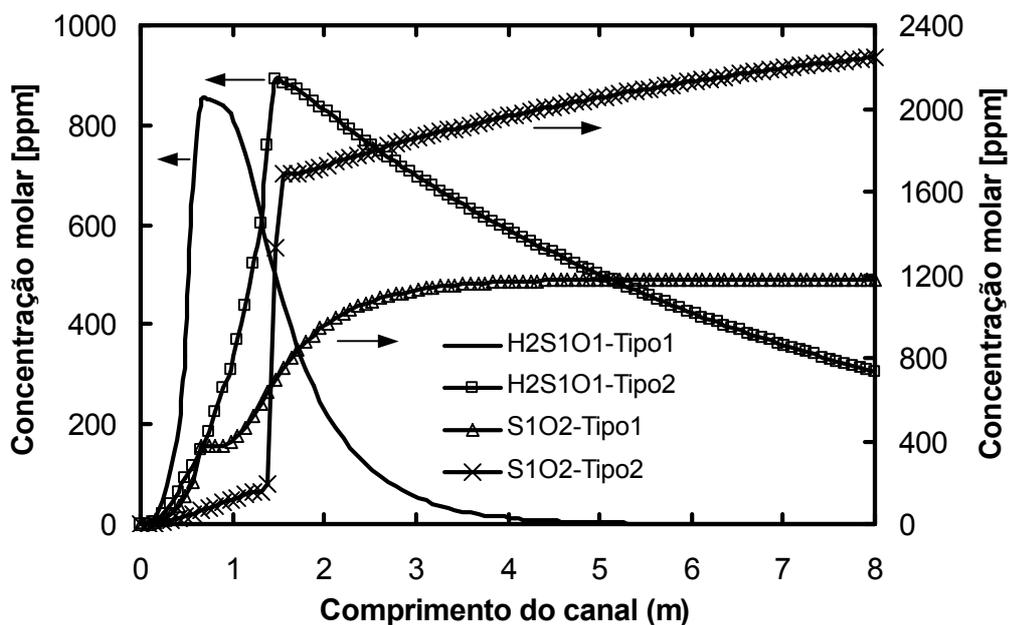


Figura 36: Concentrações de SO_2 e H_2SO ao longo do canal. Comparação entre os dois tipos de carvão para partículas de $100 \mu m$.

e pirólise (Fig. 34). Isto provoca uma redução nas emissões de NO e CO (Fig. 35). Mas, por possuir uma maior quantidade de voláteis, as emissões de SO_x (Fig. 36) são incrementadas. Merece destaque o fato de que estas emissões dependem exclusivamente da composição do carvão e não do diâmetro da partícula.

Nos testes efetuados com o carvão tipo 1, utilizando partículas de 100 μm , a espécie H_2SO foi rápida e totalmente transformada em SO_2 . Já para o carvão tipo 2, para um mesmo comprimento de canal, a espécie não foi totalmente transformada em SO_2 , uma vez que os níveis de temperatura obtidos para o gás não foram tão favoráveis quanto para o carvão de tipo 1. Este fato está claramente definido na Fig. 36 que delinea as emissões de SO_x para ambos carvões. Destaque-se o fato de que as composições de ambos carvões foram estabelecidas de modo que a concentração máxima de SO_2 no meio gasoso, uma vez efetuada a queima das partículas, fosse de 1200 ppm e 2600 ppm , respectivamente.

Note-se ainda que para maiores diâmetros a diferença $|T_p - T_g|$ é incrementada no carvão de tipo 2, pois as taxas de transferência de calor entre gás e sólido são dificultadas pela redução da área total de contato entre as fases. No carvão de tipo 1 esta diferença se acentua nos diâmetros menores, pois uma grande quantidade de calor é gerada via reações heterogêneas na sua superfície, uma vez que possui uma maior fração de massa de carbono que o carvão de tipo 2. De qualquer maneira, devido as suas características, o carvão tipo 1 apresenta um menor tempo de queima que o carvão tipo 2.

7.4 Umidade no interior da partícula

A umidade contida no interior das partículas de carvão foi avaliada para os dois tipos de carvão, o betuminoso (tipo 1) com a fórmula elementar $C_{6,79744} H_{2,66970} O_{0,47466} Al_{0,11059} Si_{0,06267} S_{0,057059}$ e o sub-betuminoso (tipo 2) com a fórmula elementar $C_{5,58798} H_{6,10180} O_{0,91375} Al_{0,18774} Si_{0,10640} S_{0,13040}$. Vários testes foram efetuados considerando os mesmos dados iniciais citados anteriormente mais a inclusão de um teor de umidade 0, 5, 10, 20, 40 e 60 % em massa. O poder calorífico foi atualizado de acordo com a expressão

$$H_{car}^{um} = (1 - Y_{H_2O}) H_{car}^{seco} + Y_{H_2O} H_{H_2O}. \quad (7.1)$$

A massa específica também foi atualizada e ajustada ao conteúdo de umidade de acordo com a expressão

$$\frac{1}{m_\Sigma} = \frac{Y_V}{m_V} + \frac{Y_C}{m_C} + \frac{Y_R}{m_R} + \frac{Y_{H_2O}}{3m_{H_2O}}. \tag{7.2}$$

Durante todos os testes as partículas foram consideradas com 100 *mm* de diâmetro.

Na Fig. 37 avalia-se o comportamento da temperatura da partícula de carvão do tipo 1 para vários teores de umidade. Como se pode observar, logo no início do canal, fica bem caracterizada a região de secagem, onde a temperatura, sob pressão de 1 *atm*, permanece aproximadamente constante e igual a 373 *K*. Neste estágio, toda a energia necessária à secagem é retirada do ambiente gasoso, cuja temperatura sofre uma nítida redução (Fig. 38).

A medida em que o teor de umidade é aumentado, o perfil de T_p é profundamente alterado. Quanto maior a umidade, maior é o tempo de queima e menor a temperatura final. Devido ao acréscimo de H_2O no meio reagente, o tempo de devolatilização é bastante prolongado não permitindo caracterizar uma zona de combustão intensa (Fig. 38). Além disso, fica claro, pela Fig. 38, que é necessário uma grande quantidade de calor para que a secagem seja efetivada. Devemos observar que a umidade está sendo liberada independentemente da matéria volátil. Alguns testes efetuados demonstram que a liberação da umidade juntamente com a matéria volátil apresenta resultados distintos daqueles que estão sendo apresentados aqui.

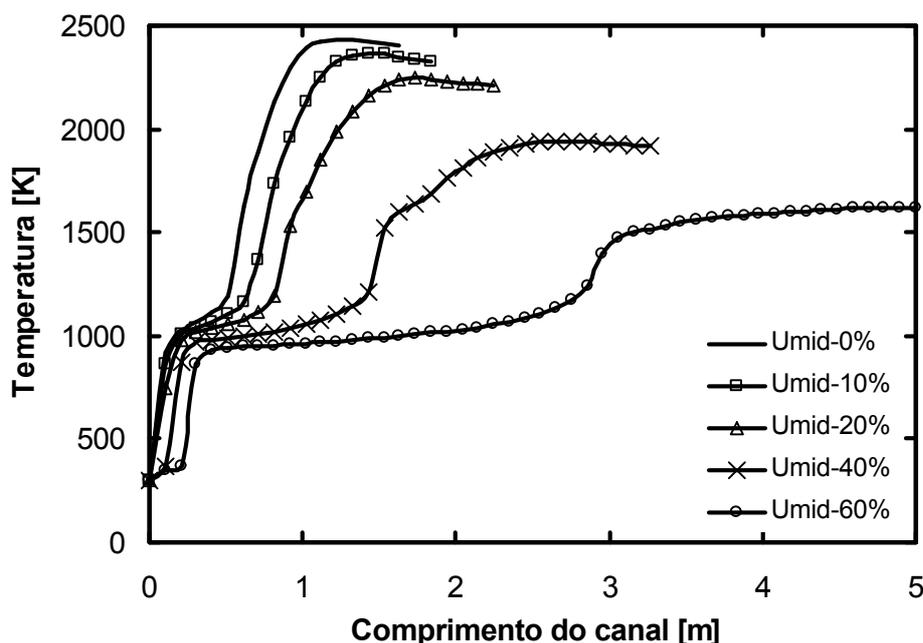


Figura 37: Evolução de T_p para vários níveis de umidade no carvão tipo 1.

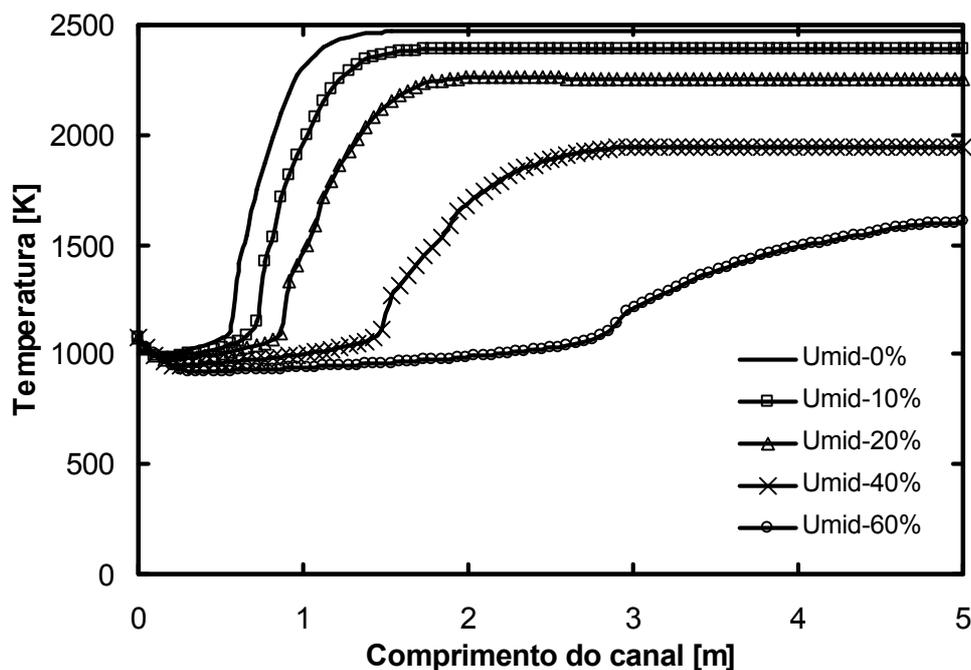


Figura 38: Comportamento de T_g para vários teores de umidade do carvão tipo 1.

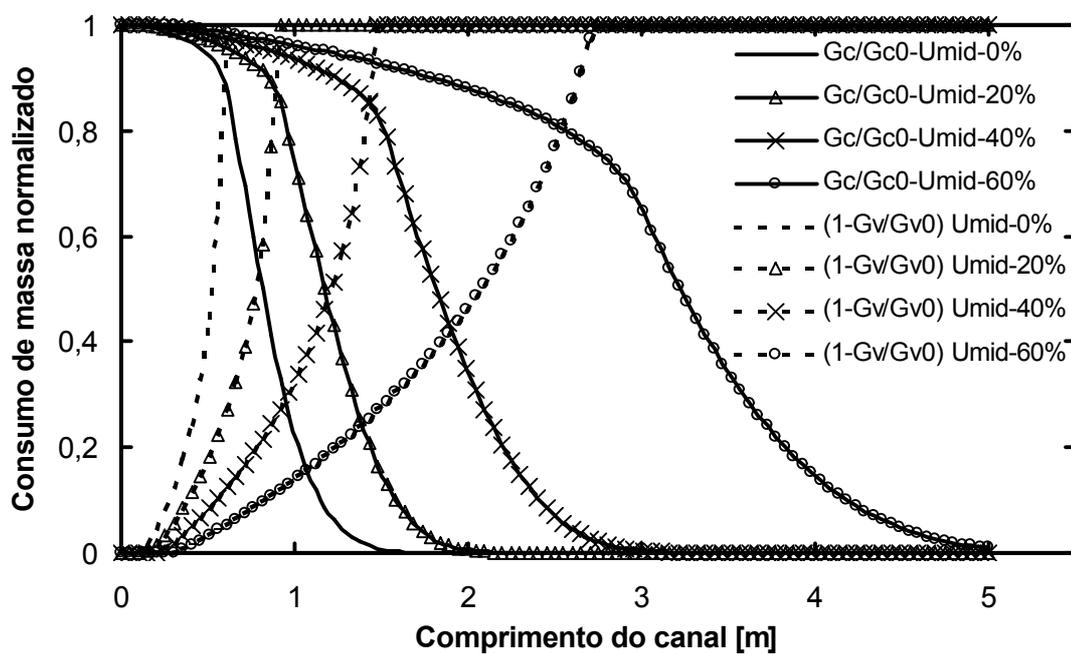


Figura 39: Consumo normalizado de massa para vários teores de umidade, onde G_v =voláteis e G_c =carbono.

Para se ter uma idéia das implicações da forma de liberação da umidade, independentemente ou juntamente com os voláteis, constituiu-se a Fig. 40, a qual relata as concentrações de H_2O e CO no meio reagente, sob as duas formas de liberação. São significativas as distorções que ocorrem tanto no aspecto energético, temperaturas de gás e partículas, quanto das emissões gasosas.

Estas modificações ocorrem, pois quando a umidade é liberada juntamente com a matéria volátil, a energia necessária para que a água mude de fase é retirada lentamente do meio gasoso, com isto uma quantidade maior de energia fica disponível à antecipação de todo o processo. Mais detalhes a respeito da liberação da umidade, independentemente da matéria volátil, pode ser encontrada em Costa *et al.* (2001).

Para grandes índices de umidade o consumo inicial de massa da partícula de carvão é bastante pronunciado (Fig 41). O restante da massa, inclusive da matéria volátil, é consumido quase que exclusivamente depois da secagem. A presença de umidade vem a favorecer a sobreposição entre a devolatilização e a região de combustão heterogênea. Este fato pode ser observado na Fig. 39. A medida em que o teor inicial de umidade é incrementado a queima de carbono é favorecida, uma vez que as temperaturas são mais amenas e conseqüentemente uma maior quantidade de CO_2 está presente no meio reagente, aumentando a taxa de reação heterogênea de CO_2 com o carbono, que se torna mais efetiva acima de 1800 K. Este fato já foi observado experimentalmente por Jung e Stanmore (1980) e numericamente por Costa *et al.* (2001).

Como já citado anteriormente, a massa específica da partícula é incrementada com o teor de umidade, uma vez que a água infiltra-se na extensa rede porosa do carvão. Por isto, inicialmente, sua massa específica é bastante alta. Com a secagem sofre uma brusca redução, mas durante a devolatilização, os efeitos da grande quantidade de umidade presente no meio reagente tornam-se evidentes. A massa específica é reduzida de forma lenta e gradual e não atinge os mesmos níveis obtidos para baixos teores de umidade (Fig. 42). Os níveis de temperatura influenciam diretamente nesta situação. Para um melhor entendimento desta conjuntura, basta que se relembre a Eq. (5.59) que estabelece empiricamente a redução da massa específica com a secagem e com a liberação da matéria volátil. Este fato também afeta a taxa de combustão, pois ela é inversamente proporcional à massa específica da partícula. Na medida em que o carbono vai sendo queimado seu valor vai sendo elevado, pois o modelo considera que as cinzas possuem maior massa específica que o carbono. Quando toda a matéria carbonosa é queimada seu valor permanece estável, tornando o processo de liberação de matéria muito lento e quase insignificante.

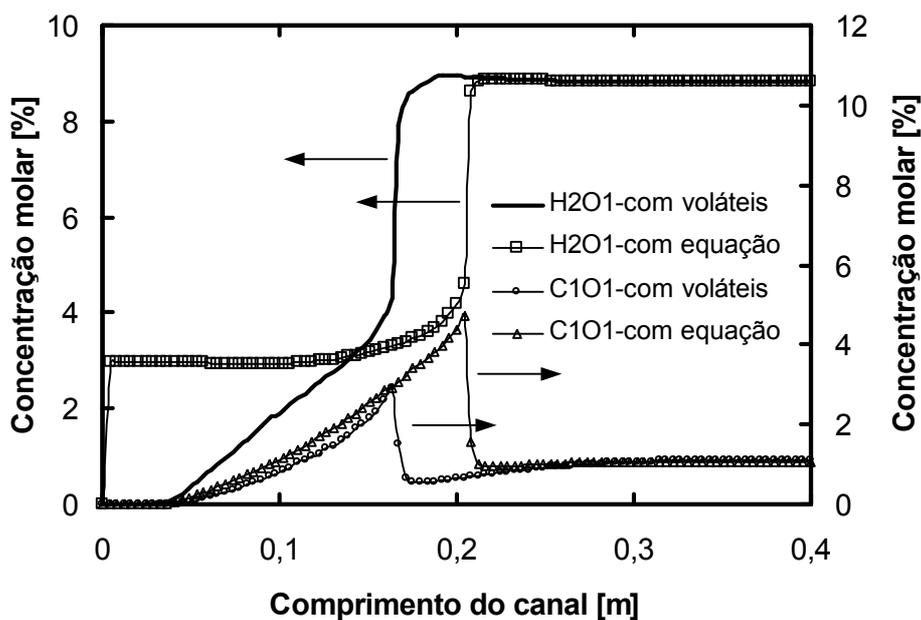


Figura 40: Comparação da evolução das concentrações molares de H_2O e CO sendo a umidade liberada juntamente com a matéria volátil ou com uma equação para a secagem.

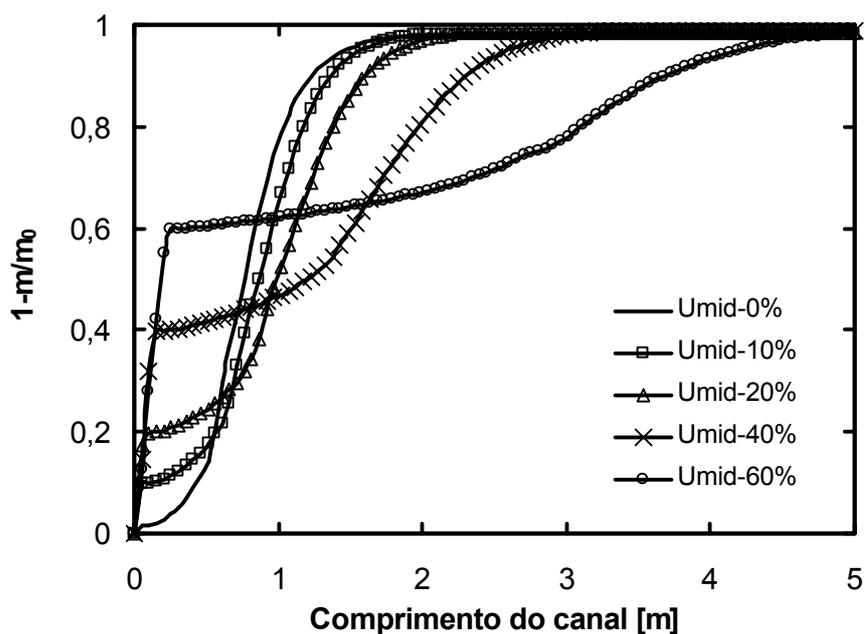


Figura 41: Consumo global normalizado de massa das partículas de carvão, segundo o teor de umidade.

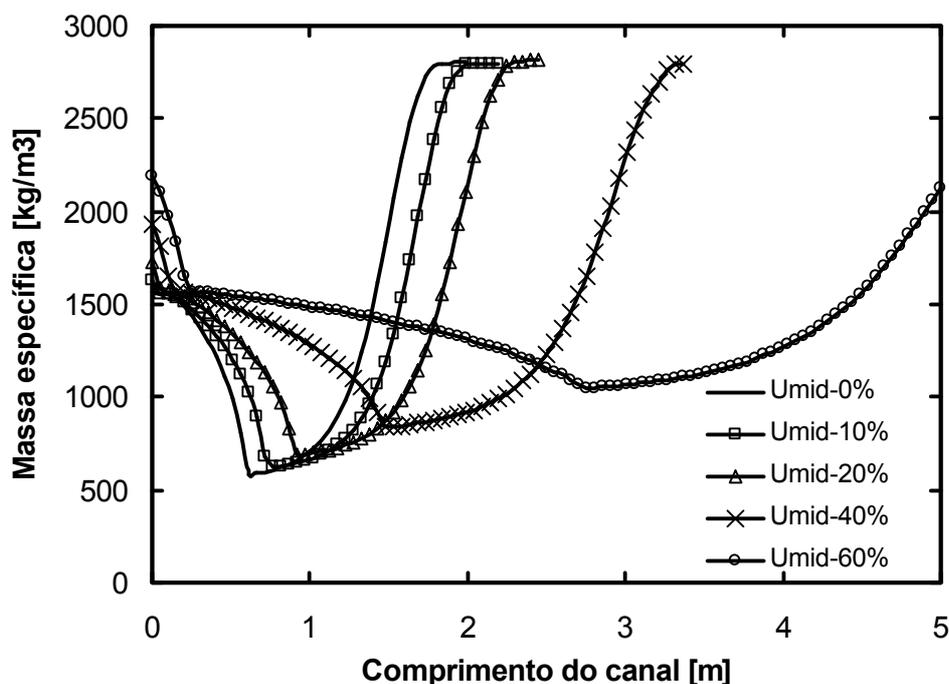


Figura 42: Variação da massa específica ao longo do canal para diferentes níveis de umidade e carvão do tipo 1.

Com relação às emissões gasosas, pode-se estabelecer que a formação de SO_2 é drasticamente reduzida com o incremento de umidade na partícula de carvão do tipo 1. A Fig. 43 mostra os perfis de concentração deste poluente ao longo do canal para vários teores de umidade. Durante a devolatilização a taxa de formação de H_2SO (Fig. 44) é bastante intensa, e quando a temperatura gasosa atinge altos patamares ocorre sua transformação em SO_2 . Porém, com o incremento de umidade a temperatura gasosa não atinge níveis e intervalos de tempo suficientes para que o H_2SO seja quebrado. Com isto, a concentração final de SO_2 é reduzida, mas a concentração final de H_2SO é ampliada. Observemos que ambos apresentam uma redução em seus picos de concentração. Isto se deve à liberação da umidade para o meio reagente, fazendo com que as frações molares das demais substâncias sejam reduzidas. Este fato não deve ser confundido com redução na quantidade de moléculas emitidas, ele implica numa redução relativa de fração molar.

As emissões de NO_x são também drasticamente reduzidas. A Fig. 45 ilustra esta afirmação. Note-se que para índices de umidade de 40 e 60%, a concentração molar de NO está muito próximo de zero. Isto ocorre porque a origem das grandes concentrações relatadas com umidade 0% tem origem essencialmente térmica. Reduzindo-se as temperaturas a valores inferiores a 2000 K, reduz-se automaticamente as concentrações de NO_x .

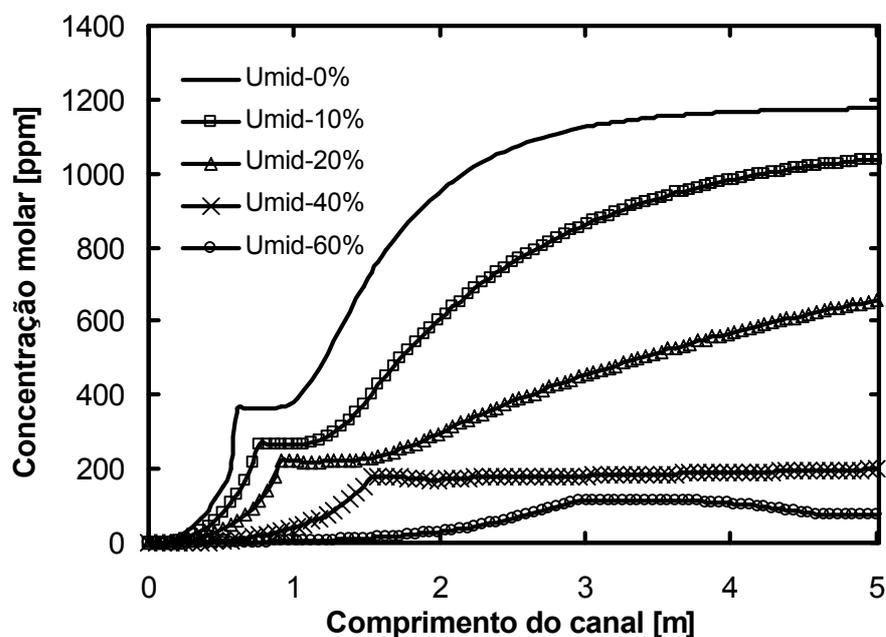


Figura 43: Concentrações de SO_2 ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 1.

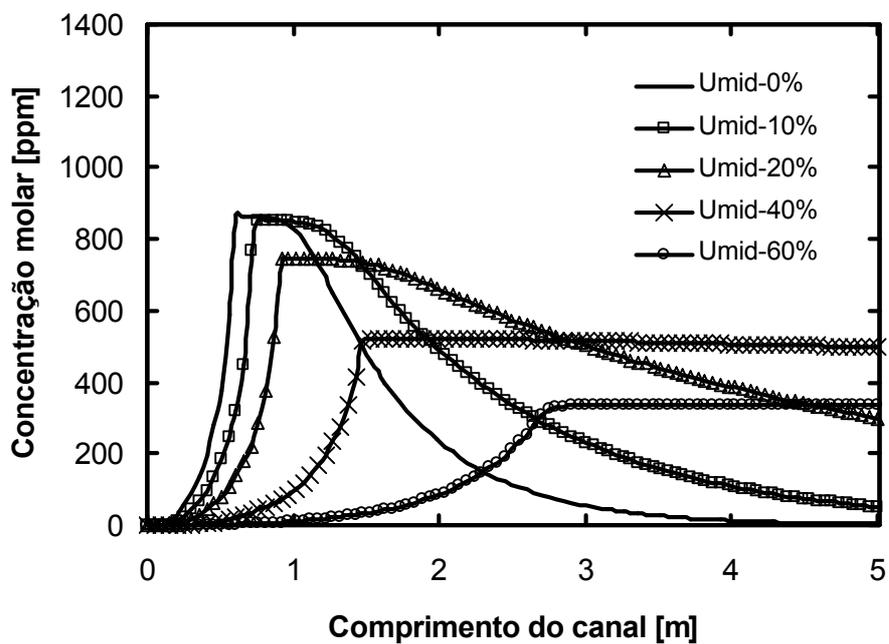


Figura 44: Concentrações de H_2SO ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 1.

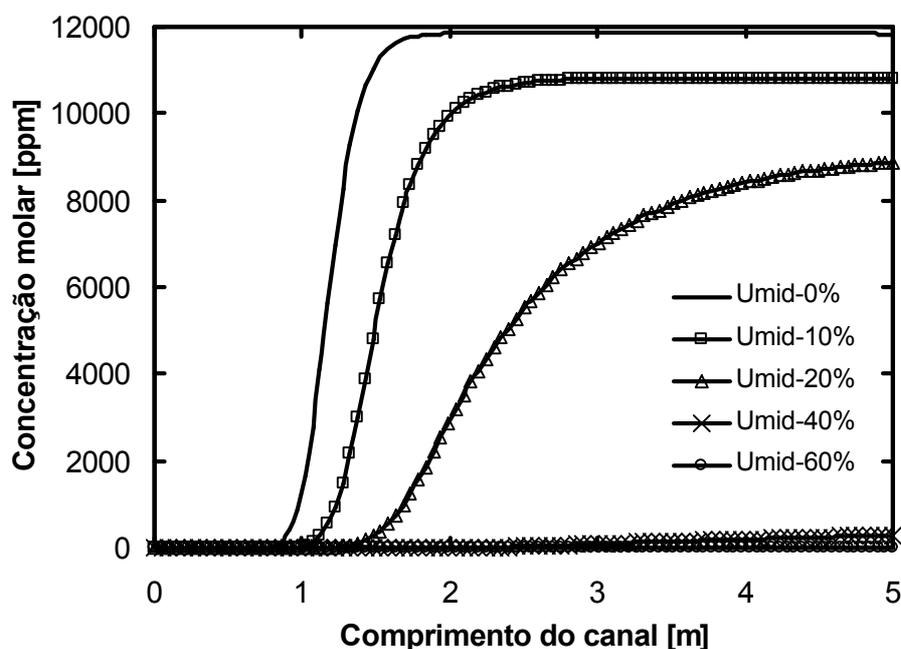


Figura 45: Concentrações molares de NO ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 1.

Estes resultados demonstram que as altas concentrações de NO_x citadas na literatura para os mesmos níveis de temperatura têm origem no nitrogênio do combustível. Fenômeno de alta complexidade, que tem motivado trabalhos como os de Genetti (1999), Veras *et al.* (1998), Visona e Stanmore (1996), Li *et al.* (1998), Hayhurst e Lawrence (1996), dentre outros.

Outros agentes maléficos como CO , SO e SO_3 também tem concentrações reduzidas com o acréscimo do teor de umidade. A Fig. 46 ilustra as concentrações molares de CO ao longo do canal para vários teores de umidade do carvão de tipo 1. Pode-se constatar que a umidade exerce um importante efeito catalítico na redução de CO para CO_2 , reduzindo drasticamente sua concentração, enquanto a razão CO_2/CO é incrementada (Costa *et al.*, 2001).

A Fig. 47 avalia os perfis de concentração de H_2O ao longo do canal para vários teores de umidade. Pode-se observar que existe um entrelaçamento entre as curvas provenientes das diferentes taxas de umidade. Isto ocorre porque as altas taxas iniciais de formação de H_2O são provenientes exclusivamente da umidade contida nas partículas. O outro “degrau” aparece devido à combustão na fase gasosa, uma vez que a água é um dos principais produtos da combustão.

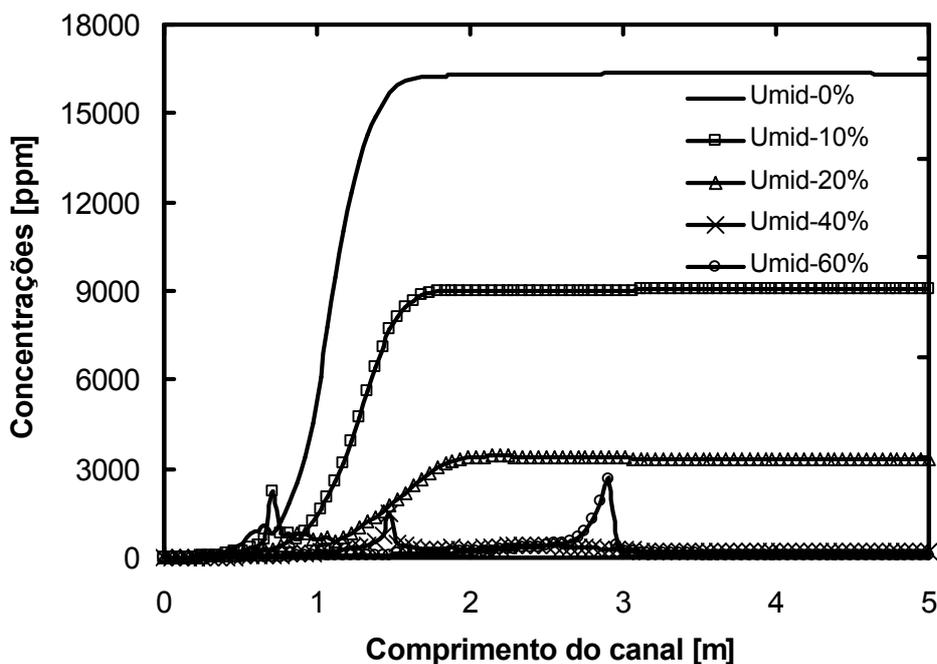


Figura 46: Concentração molar de CO ao longo do canal para vários teores de umidade do carvão tipo 1.

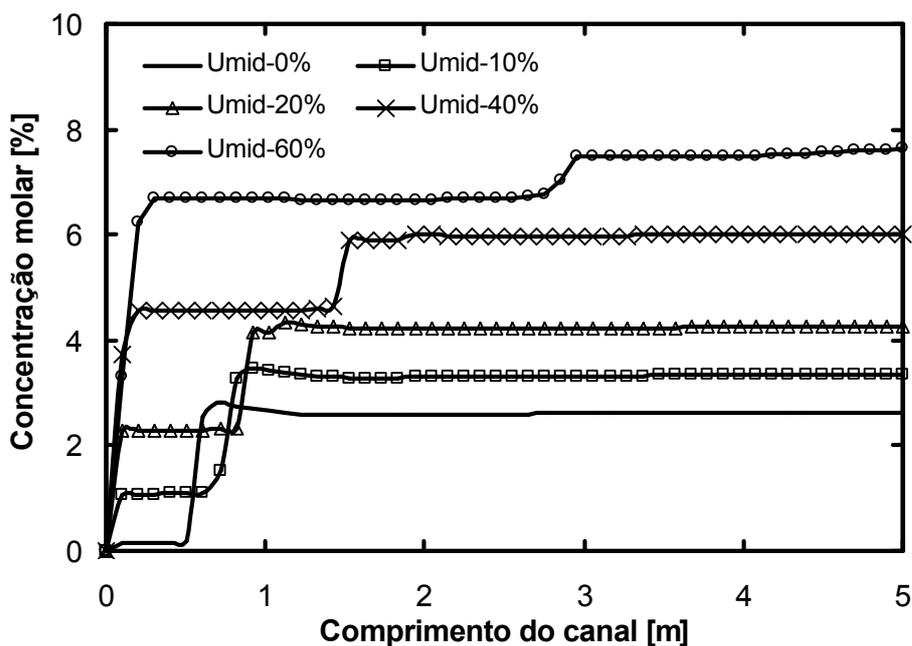


Figura 47: Perfis de concentração da água ao longo do canal segundo o teor de umidade do carvão tipo 1.

Alguns testes foram efetuados com o objetivo de comparar o comportamento dos carvões tipo 1 e tipo 2 do ponto de vista energético e ambiental com o acréscimo de umidade nas partículas. Na Fig. 48 compara-se a temperatura do gás ao final do canal e picos de temperatura da partícula para os dois tipos de carvão de acordo com o teor de umidade. Pode-se observar que a influência da umidade é praticamente a mesma nos dois tipos de carvão. Além disso, em ambos casos, existe uma tendência da temperatura dos gases equiparar-se aos picos de temperatura das partículas. A exceção ocorre no caso em que o teor de umidade atinge 60% no carvão tipo 2. Neste caso, como o poder calorífico do carvão é bastante inferior ao tipo 1, uma grande quantidade de água lançada no meio gasoso, tende a amenizar ainda mais o nível de temperatura. Note-se que este trabalho despreza as perdas de calor do gás para as paredes do canal, o que justifica os resultados apresentados na Fig. 48.

A sobreposição entre a devolatilização e a queima do carbono é bem mais intensa no carvão tipo 2 que no tipo 1. A Fig. B3 do apêndice B relata que para índices de umidade de 60%, existe uma sobreposição em mais de 40%. A devolatilização lenta e gradual que ocorre com a presença da umidade vem a favorecer esta sobreposição. Evidenciamos que os níveis de temperatura, mesmo que bastante baixos, promovem a queima do carbono superficial da partícula, pois como a combustão não é “intensa”, existe uma quantidade suficiente de oxigênio nas proximidades da mesma, de modo a facilitar o fenômeno.

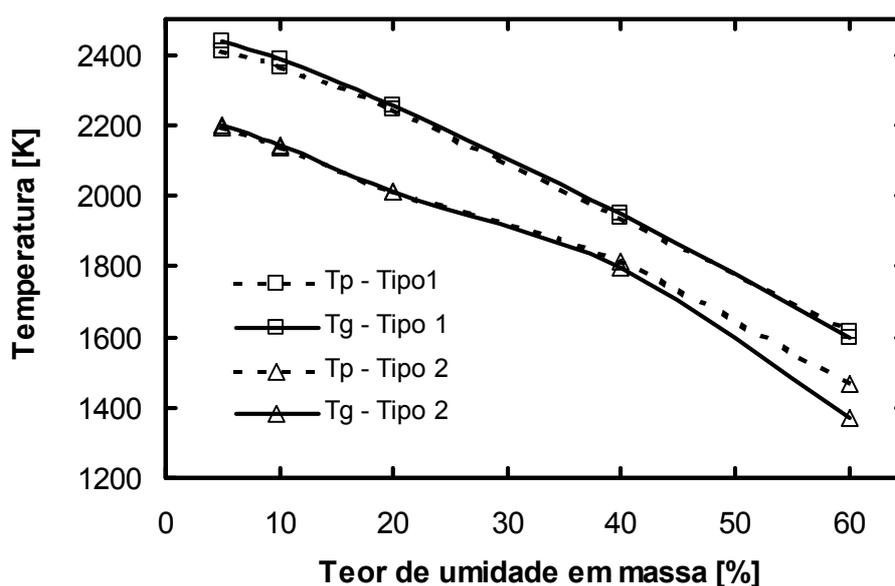


Figura 48: Temperatura do gás ao final do canal e pico de temperatura da partícula para os dois tipos de carvão com a umidade.

Deve-se enfatizar que toda a liberação de massa das partículas de carvão ocorre sem resistência, isto é, a liberação depende somente da temperatura de exposição. Gradientes de pressão interna ou qualquer outra forma de resistência foram desconsideradas. Este fato pode ter contribuído para esta extensa zona de sobreposição entre devolatilização e queima do coque. No entanto acredita-se que em situações reais, a presença de umidade venha realmente a favorecer o fenômeno. Os gradientes internos de pressão podem tornar-se tão grandes que provocam a fragmentação da partícula. Este é outro fenômeno que tem merecido a atenção de muitos pesquisadores (Dakic, 1989, Baxter, 1992).

A evolução das concentrações molares de *CO* e *NO* ao final do canal com a umidade são mostradas na Fig. 49 para os carvões tipo 1 e tipo 2. Pode-se observar que o carvão de tipo 1 produz sempre mais *CO* e *NO*, especialmente quando este possui menores teores de umidade. Este fato já era esperado, pois as temperaturas obtidas com o carvão tipo 1 são bem mais elevadas (Fig. 48) e propiciam a formação de tais espécies. Por outro lado, quando a umidade atinge os 40%, ambos tipos de carvão reduzem as concentrações molares de *CO* e *NO* a níveis próximos de zero. Observe-se, que nesta situação a água além de produzir um efeito catalítico na redução de *CO* para *CO*₂, ainda reduz a temperatura gasosa a níveis em que a espécie *NO* não é mais produzida em grande escala.

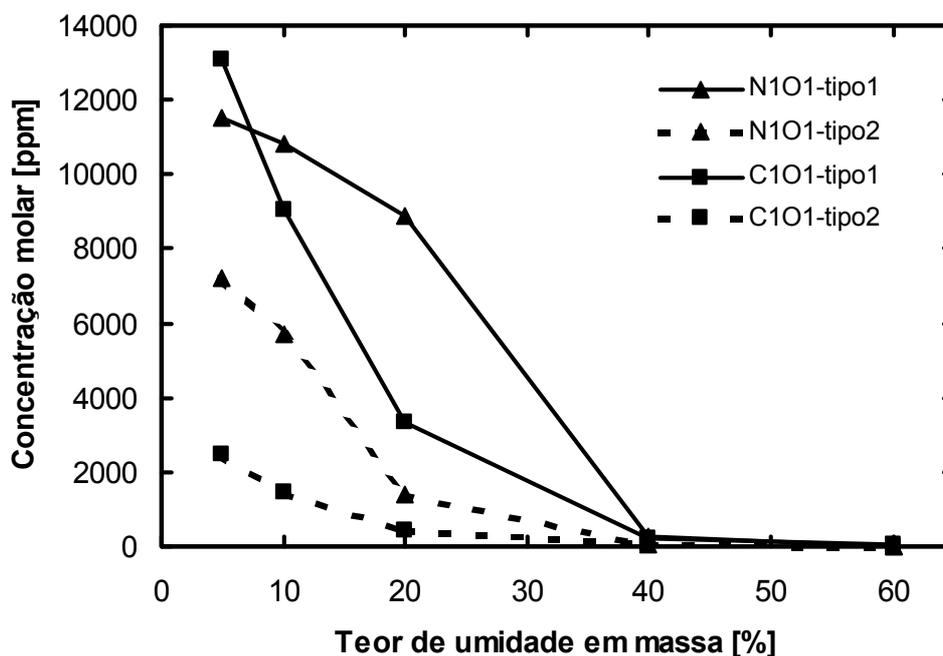


Figura 49: Comparação da concentração molar ao final do canal de *NO* e *CO* entre os carvões do tipo 1 e tipo 2.

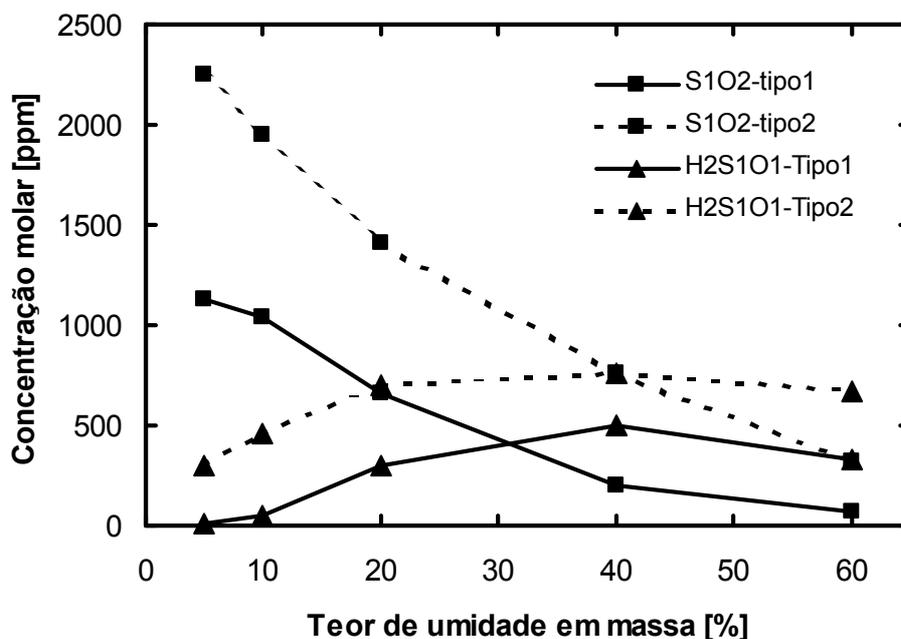


Figura 50: Comparação da concentração molar ao final do canal de SO_2 e H_2SO entre os carvões do tipo 1 e tipo 2.

Neste aspecto a umidade apresenta resultados positivos, não apenas reduzindo a concentração relativa destas substâncias, mas reduzindo efetivamente suas emissões.

As emissões de SO_2 com a umidade nos dois tipos de carvão mostra comportamentos análogos. Um incremento na umidade provoca redução nas concentrações molares de SO_2 ao final do canal. A Fig. 50 ilustra este fato. Observe-se que o teor de umidade inibe a formação de SO_2 , no entanto, não evita a emissão de compostos de S, uma vez que, devido ao efeito térmico, como já relatado anteriormente, são mantidas as concentrações molares de H_2SO em níveis bastante significativos.

Na verdade a presença de umidade é benéfica sob certos aspectos, mas maléfica sob outros. Resultados obtidos especificamente para o carvão tipo 2 são mostrados nas Figs. B4, B5, B6, B7 e B8, do apêndice B, as quais dispensam comentários devido a sua clareza e semelhança com resultados já avaliados para o carvão tipo 1.

Do ponto de vista computacional, a inclusão de uma equação específica para simular a secagem da partícula, não trouxe incremento considerável no tempo de máquina, nem tão pouco problemas de convergência numérica. Alguns cuidados foram necessários com relação ao tamanho do passo de integração, já descritos anteriormente.

7.5 Captura de SO_2 : influência da vazão de água sob forma de gotas

Como já observado nos resultados anteriores, as temperaturas obtidas durante a combustão de carvão pulverizado são bastante altas. Uma das propostas deste trabalho é promover a redução da temperatura do meio gasoso, via injeção de gotas, de modo a propiciar a captura de SO_2 pela pedra calcária injetada juntamente com o escoamento. Saliente-se que temperaturas mais altas, desde que num curto período de exposição, vem a favorecer a completa calcinação das partículas de pedra calcária; fator necessário a sulfatação. Desta forma, o objetivo desta seção é estabelecer a vazão necessária de gotas de água que proporcione temperaturas ideais a sulfatação.

Nesta etapa, admite-se que todas as gotas possuem o mesmo diâmetro de 100 μm , estão uniformemente distribuídas em toda a seção do canal e têm uma vazão constante.

Segundo Nair e Yavuskurt (1997) a reação de sulfatação deve ocorrer numa extensão de temperatura que varia de 1100 a 1500 K e para Stouffer e Yoon (1989) deve ocorrer entre 1250 e 1600 K . Como já registrado na revisão bibliográfica, existem controvérsias acerca da temperatura ideal em que a sulfatação é máxima. Para se estabelecer a quantidade de água necessária à redução da temperatura do gás a estes níveis e obter-se um valor maximal para a sulfatação, várias quantidades de consumo de água, na forma de gotas, foram injetadas e a formação de derivados de enxofre e de $CaSO_4$ foram avaliados. Resultados diferentes foram obtidos para cada tipo de carvão.

Para o carvão de tipo 1, os resultados encontrados são delineados nas Figs. 51 e 52. Pode-se observar pela Fig. 51 que, quando a relação \bar{G}_a/\bar{G}_C (Consumo de Gotas/Consumo de carvão) varia entre 4 e 7, os níveis de temperatura são os indicados na literatura. No entanto, podemos determinar pela Fig. 52, que os mais altos níveis de produção de $CaSO_4$ e os valores mínimos de SO_2 são obtidos quando a relação \bar{G}_a/\bar{G}_C é aproximadamente 4,5; para uma mesma vazão de pedra calcária.

O ponto de injeção (Z_{inj}) escolhido para todos os testes foi 2 m . Isto porque, neste ponto, o carvão já encontra-se totalmente queimado, quando seco, e a pedra calcária totalmente calcinada, favorecendo o processo de sulfatação. A partir deste ponto praticamente só a sulfatação acontece.

Observe-se que a determinação do ponto ideal de injeção (Z_{inj}) também foi objeto de investigação deste trabalho. Os resultados encontrados são comentados na próxima seção.

Para o carvão tipo 2, a relação \bar{G}_a/\bar{G}_C ótima gira em torno de 3 (ver Figs. 53 e 54). O ponto de injeção escolhido foi também 2 m , pois a partir deste ponto, como no carvão tipo 1, o

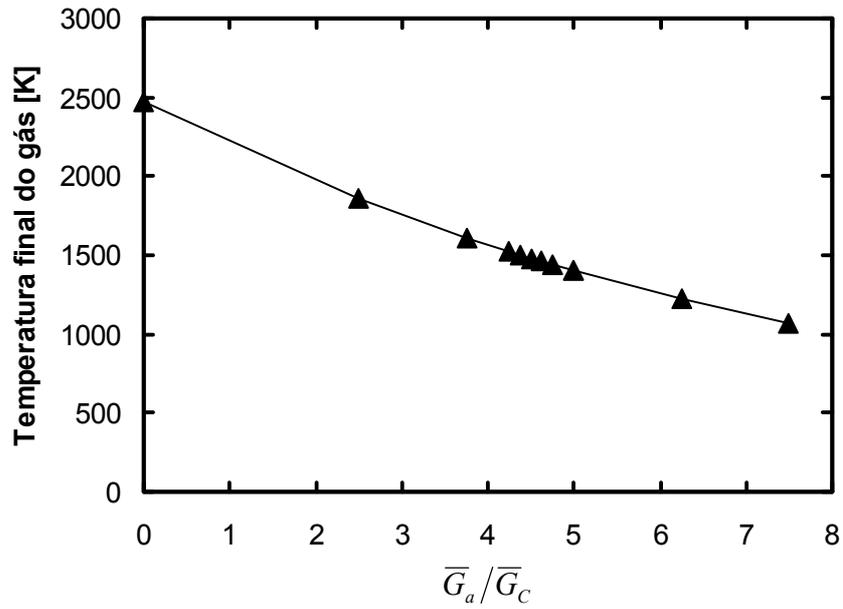


Figura 51: Evolução da temperatura final do gás com o incremento da relação \bar{G}_a/\bar{G}_c para o carvão tipo 1 e injeção a 2 m.

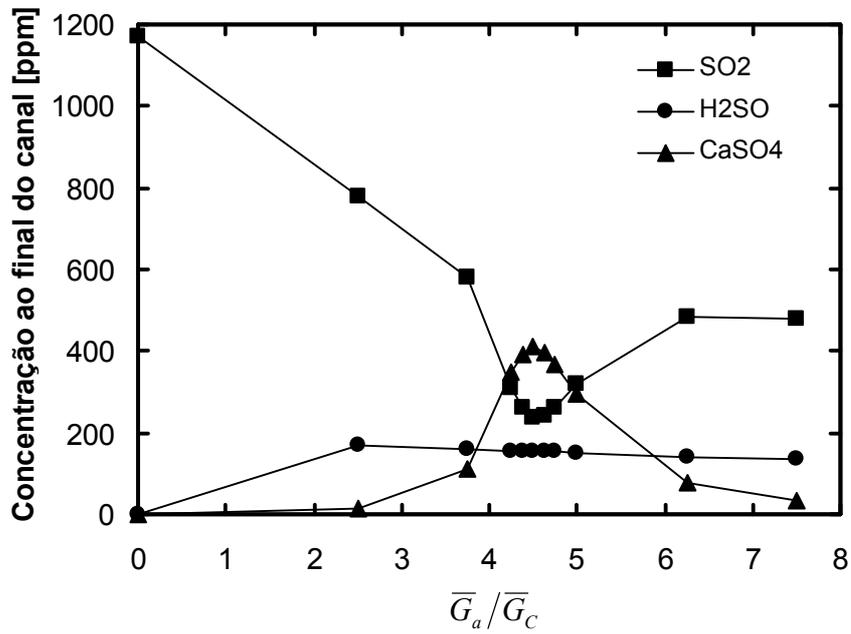


Figura 52: Variação da concentração final de SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ de acordo com \bar{G}_a/\bar{G}_c para o carvão tipo 1 e injeção a 2 m.

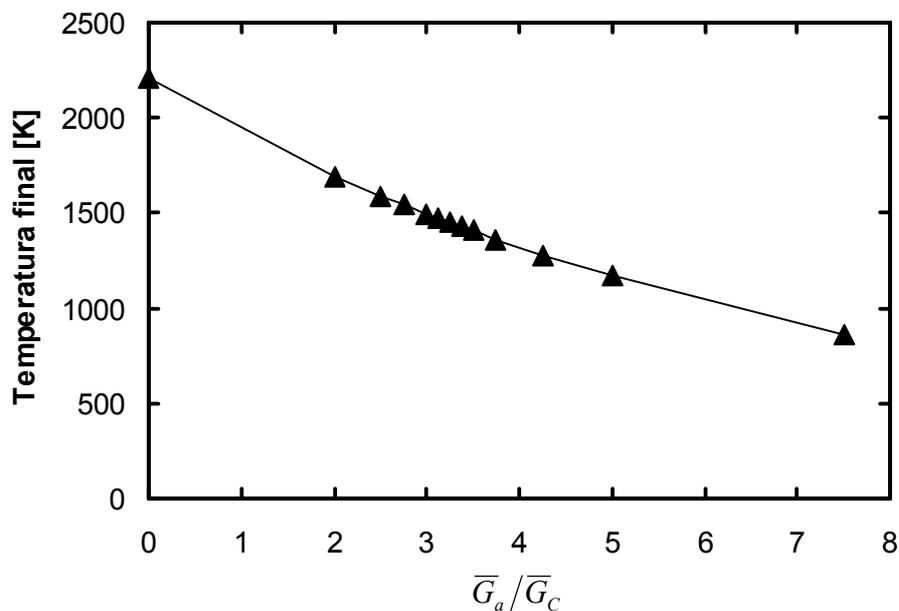


Figura 53: Nível final de temperatura com o incremento do consumo de gotas para o carvão tipo 2 e injeção a 2 m.

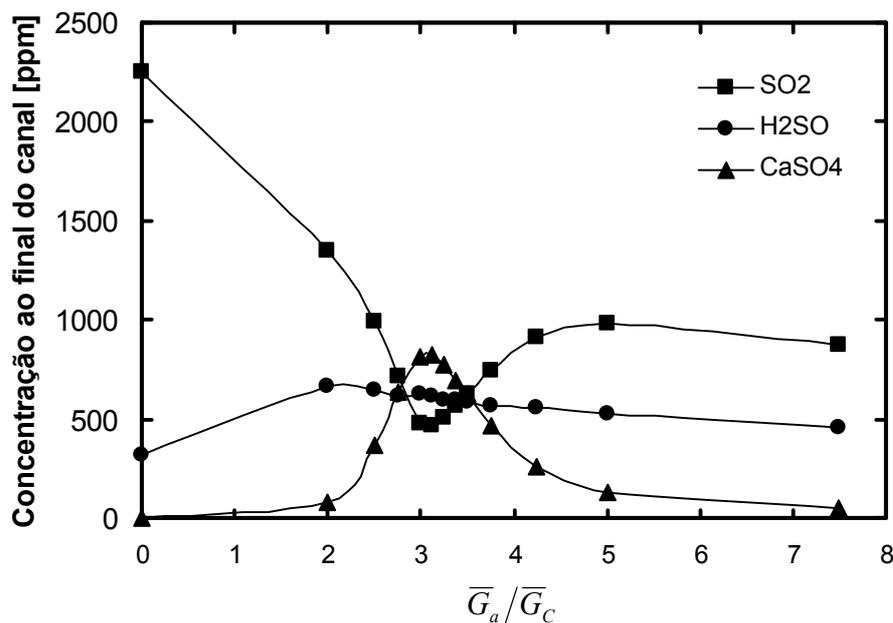


Figura 54: Variação da concentração final de SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ de acordo com \bar{G}_a/\bar{G}_C para o carvão tipo 2 e injeção a 2 m.

carvão já encontra-se totalmente queimado, as substâncias químicas estão tendendo ao equilíbrio e a pedra calcária integralmente calcinada, podendo sulfatar livremente.

Fato importante a ser citado é que para os dois tipos de carvão estudados, as taxas máximas de sulfatação foram obtidas quando a temperatura do gás estava em torno de 1470 K. Para valores inferiores a 1400 K ou superiores a 1550 K as taxas de sulfatação são drasticamente reduzidas. Este resultado vem a reduzir os limites de sulfatação propostos por Nair e Yavuskurt (1997) e por Stouffer e Yoon (1989). Deve-se salientar que os valores encontrados aqui diferem daqueles citados por vários autores, no entanto, como afirmam Anthony e Granatstein (2001), existem controvérsias a respeito do melhor intervalo de sulfatação, e que, além disso, a reação de sulfatação ainda não é bem entendida.

7.6 Captura de SO_2 : influência do ponto de injeção de gotas

Para simular a injeção de gotas, num ponto pré-estabelecido, equações específicas para vaporização das mesmas foram utilizadas. Consumo de massa e transferência de calor foram calculados (vide Eqs. (5.60) e (5.71)). Da seção anterior, vamos utilizar a relação \bar{G}_a/\bar{G}_c , a qual nos proporcionará, após vaporização completa das gotas de água, dependendo do ponto de injeção, condições propícias a um máximo de captura de SO_2 .

Como já citado neste trabalho, uma vez decorrida a calcinação, comumente a absorção do SO_2 pela CaO se dá pela reação



a qual é considerada reversível, de modo a admitir a redução de $CaSO_4$ novamente para CaO . Outras reações heterogêneas envolvendo S são desconsideradas na sulfatação.

Sendo assim, o objetivo desta fase do trabalho é estabelecer um ponto de injeção de gotas (Z_{inj}) de modo que todo o processo de queima se desenvolva normalmente e ainda se consiga uma mínima emissão de poluentes como CO , NO_x e SO_x bem como uma taxa máxima de captura de enxofre. Em todas as simulações as gotas foram consideradas com mesmo diâmetro (100 μm) e foram injetadas em vários pontos diferentes: 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 e 2,5 m. O comportamento da queima do carbono, composição gasosa, calcinação e sulfatação foram avaliados.

Os resultados encontrados e as interpretações efetuadas a seguir são inerentes ao carvão de tipo 1. A Fig. 55 compara o consumo do carbono da partícula para injeção em 1 m e 2 m e os perfis de temperatura da partícula com injeção em vários pontos e sem injeção de gotas.

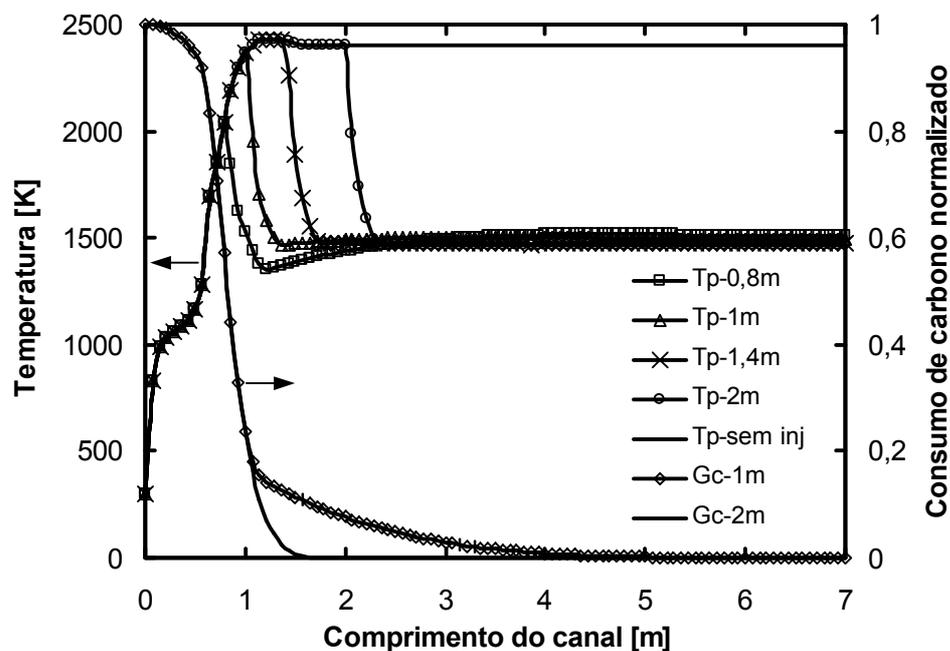


Figura 55: Consumo de carbono normalizado e perfis de temperatura ao longo do canal para diferentes pontos de injeção e carvão do tipo 1.

Note-se que se o ponto de injeção está localizado a 1 m, o processo de queima do carbono é bastante prolongado a partir deste ponto. Neste caso, o ponto de injeção está localizado logo depois da frente de chama. As temperaturas do gás e da partícula não chegam a atingir seus pontos máximos. Mas, para 2 m todo o processo de queima já foi efetuado, então somente o gás reduz sua temperatura aos níveis de sulfatação. Para todos os pontos de injeção escolhidos, sempre se obtém temperaturas dentro do intervalo previsto para sulfatação.

Como se pode ver, a partir de 1 m todos os perfis de temperatura para a partícula de carvão são semelhantes. Abaixo deste ponto é necessária uma ampliação do canal para que o processo de queima se complete. O comportamento da temperatura do gás também é uma consequência do ponto de injeção (vide Fig. B9, apêndice B).

Para o ponto de injeção a 0,8 m, o processo de queima do carbono ocorre lentamente, estendendo-se por uma distância de 6 m ao longo do canal. A matéria volátil é totalmente liberada, e praticamente toda queimada antes do ponto de injeção. A frente de chama chega a se estabelecer, mas com a injeção da água, a temperatura sofre uma queda brusca. Por isto, o processo de calcinação não é completado, pois como também afirmam Agnew *et al.* (2000) ele é dependente da temperatura, e, portanto, não há sulfatação. Esta constatação permite afirmar que,

apesar de uma injeção precoce favorecer o desaparecimento de NO_x , via redução de temperatura, dificulta o processo de calcinação devido a baixa temperatura e o reduzido tempo de residência.

Na Fig. 56, por intermédio da Eq. (5.154), se estabelece o percentual de captura de SO_2 para vários pontos de injeção. Na medida em que o ponto de injeção é deslocado para frente no interior do canal, o percentual de captura é favorecido. Este fato pode ser entendido mediante uma inspeção das Figs. 57 e 58. Repare-se que quanto mais distante está o ponto de injeção maior é a quantidade de H_2SO que é transformado em SO_2 (vide Fig. 57). Logo, com uma maior quantidade de SO_2 disponível, maior é a taxa de captura, pois maior é a pressão parcial do SO_2 . A substância H_2SO possui uma taxa de formação muito rápida, no entanto, as reações que promovem a sua decomposição possuem grande energia de ativação, por isto a dificuldade de redução dos níveis da mesma.

Saliente-se que autores como Kham e Gibbs (1996), Liu e Gibbs (1998) e Agnew *et al.* (2000) admitem que a CaO formada pode reagir diretamente com H_2S para formar CaS , a qual, posteriormente, pode oxidar-se para formar $CaSO_4$. Não se encontra na literatura, no entanto, nenhum relato envolvendo H_2SO . Aliás, esta espécie é desconsiderada em todos os trabalhos pesquisados; apenas na base de dados da Universidade de Leeds é que se pode encontrar reações com a espécie e suas respectivas constantes cinéticas; utilizadas neste trabalho.

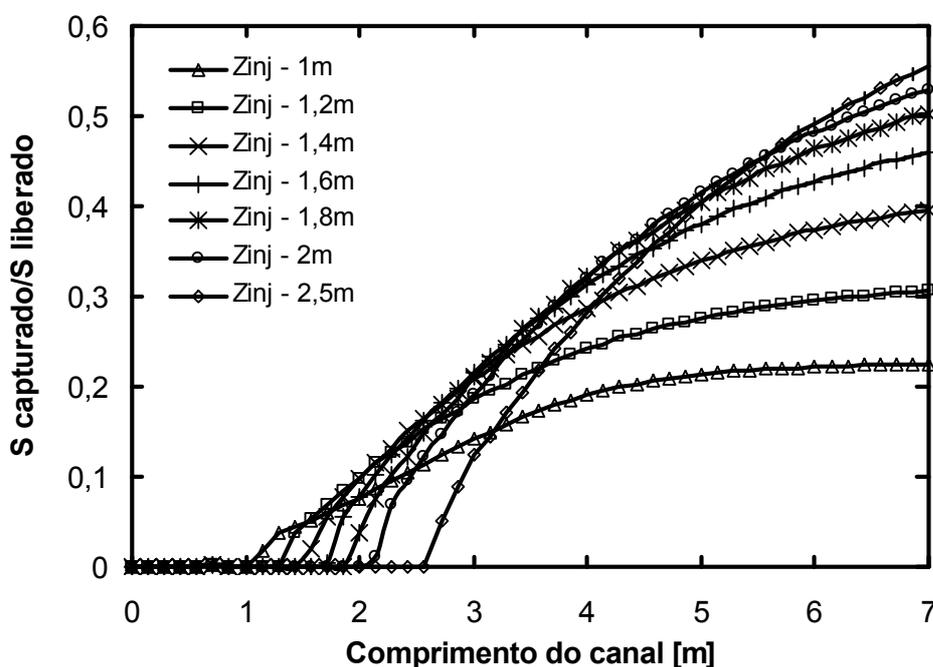


Figura 56: Taxa de captura de S no decorrer do canal para diversos pontos de injeção e carvão tipo 1.

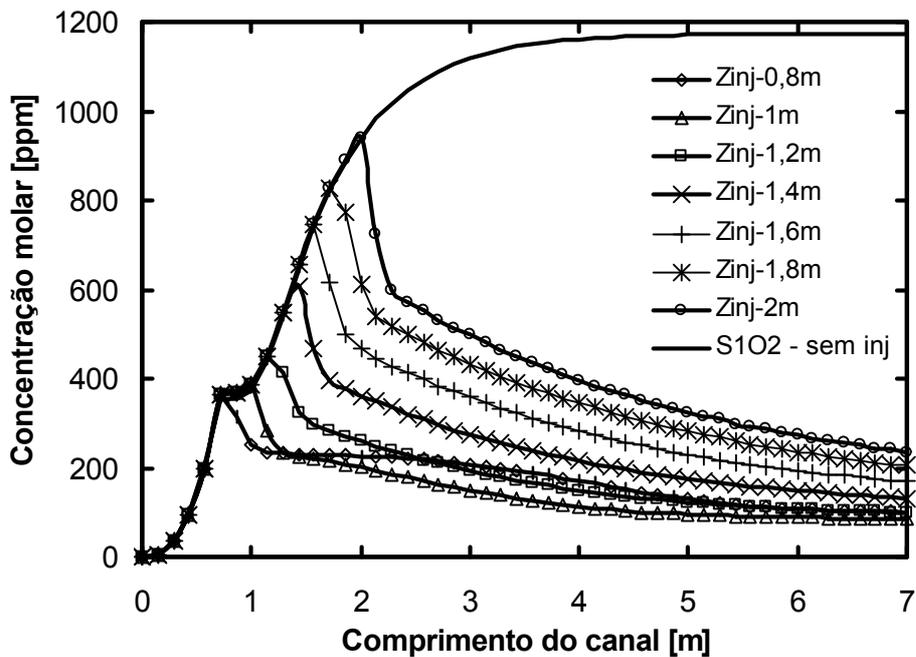


Figura 57: Concentrações molares de SO_2 ao longo do canal para diversos pontos de injeção e carvão do tipo 1.

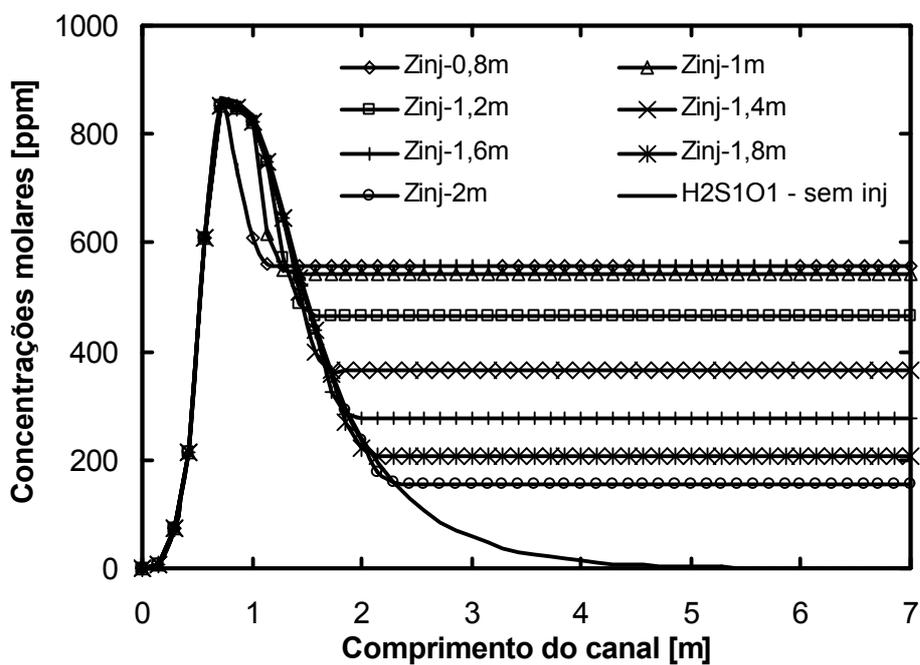


Figura 58: Concentrações molares de H_2SO ao longo do canal para diversos pontos de injeção e carvão do tipo 1.

Observe-se, que se não houver injeção de gotas, não haverá condições favoráveis a sulfatação. Por isto, a Fig. 56 não contempla a captura de *S* sem injeção. Ainda, com relação as Figs. 57 e 58, pode-se observar que logo após a injeção de gotas, as espécies sofrem uma grande redução em sua concentração. Isto se deve ao aumento da quantidade total de matéria no meio reagente pelo acréscimo de água. Com isto todas as substâncias têm suas concentrações reduzidas uma vez que, estamos trabalhando com frações molares e frações mássicas.

Pelo exposto nos parágrafos anteriores, pode-se afirmar que, teoricamente, o ponto de injeção deveria estar localizado o mais distante possível da frente de chama, uma vez que, quanto mais distante maior é a taxa de captura. No entanto, existe, teoricamente, um limitante para esta taxa de captura, isto é, quando o sistema tende ao equilíbrio químico a captura tende a um certo limite. Isto implica na impossibilidade de captura de todo o SO_2 disponível no meio reagente, mediante as condições estabelecidas para este trabalho. Conjecturas acerca de um incremento na área BET ou modificações na temperatura levam a admitir diferentes resultados para esta situação. No entanto, é correto afirmar que: sempre que houver produção de SO_2 , pelo menos alguma fração do total será eliminado para o meio ambiente.

Este fato pode ainda ser ilustrado pela Fig. 59, a qual apresenta os valores para as concentrações máximas de SO_2 obtidas no decorrer do canal e suas concentrações ao final do mesmo para vários pontos de injeção. Quanto mais distante está o ponto de injeção maior a

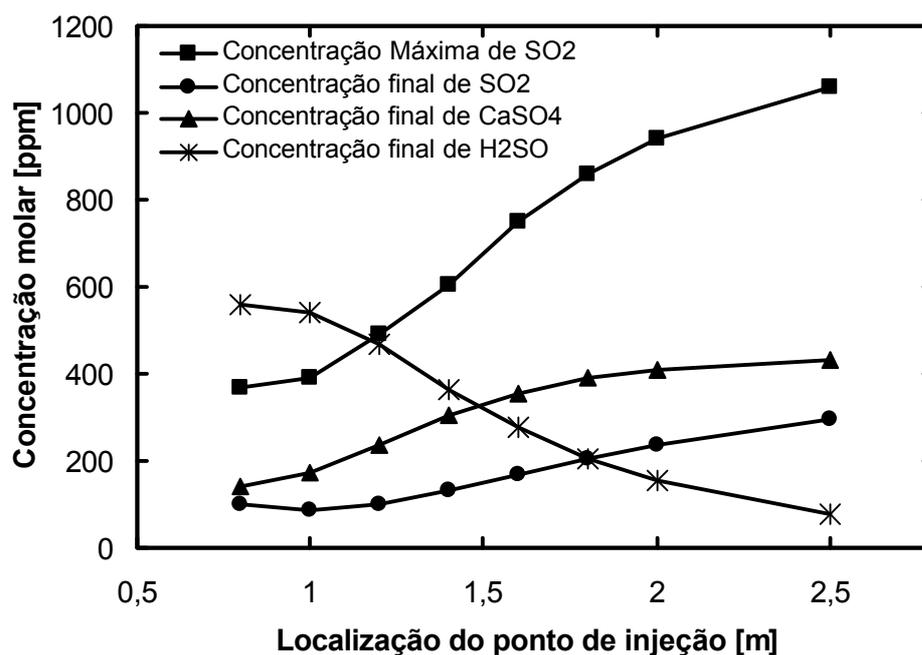


Figura 59: Concentração molar máxima de SO_2 e concentração molar ao final do canal de SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ para vários pontos de injeção e carvão tipo 1.

quantidade de SO_2 formada. Já os níveis finais não sofrem profunda modificação, pois a taxa de sulfatação é incrementada. O que vem a fortalecer a idéia exposta no parágrafo anterior.

Deve-se frisar aqui, que uma menor produção de SO_2 não implica em menor emissão de substâncias derivadas de enxofre. Basta lembrar da Fig. 58, que mostra as concentrações de H_2SO . Menos SO_2 implica em mais H_2SO com a injeção de gotas.

A quantidade de $CaSO_4$ formado ao final do canal também é ilustrada na Fig 59. Afinal de contas, devido a sua grande aplicabilidade é de interesse que o CaO seja efetivamente transformado para $CaSO_4$. Observamos que a partir de 2 m como ponto de injeção, existe uma tendência de estabilização tanto para a concentração de SO_2 quanto para a de $CaSO_4$. Isto significa que todo o sistema está tendendo ao equilíbrio e que, para as condições estabelecidas durante as simulações, é difícil incrementarmos a captura de SO_2 .

A evolução nas concentrações de CO ao longo do canal para vários pontos de injeção também foi avaliada (Fig. 60). Para injeção em distâncias mais curtas, a concentração máxima de CO diminui drasticamente. Para 0,8 m, por exemplo, sua concentração máxima atinge apenas 1000 ppm. Isto ocorre porque o carvão ainda não foi completamente queimado. Além disso, os níveis de temperatura são bastante baixos (Fig. B9) não propiciando uma formação expressiva de CO . Paralelamente, mediante uma observação da Fig. B10 do apêndice B, determina-se que as

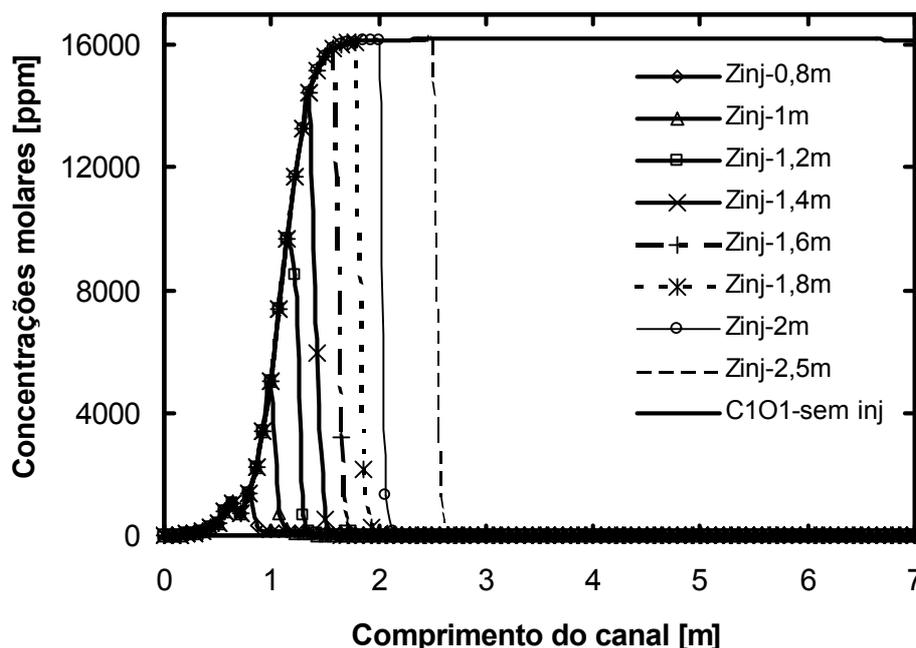


Figura 60: Concentração molar de CO ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 1.

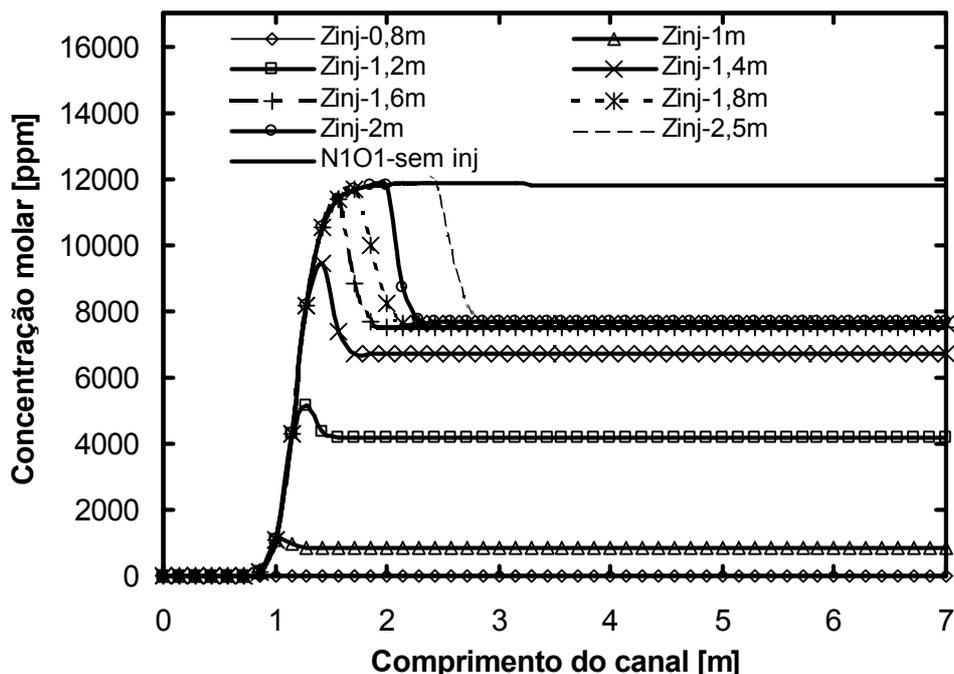


Figura 61: Concentração molar de *NO* ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 1.

concentrações de CO_2 , para injeção a partir de 1,6 m, são reduzidas apenas pela injeção de gotas (acréscimo de massa). No entanto, as concentrações de CO são reduzidas a zero. Isto se deve a condição de equilíbrio químico inerente à temperatura obtida, a qual, na existência de oxigênio, oxida o CO para CO_2 e ao efeito catalítico da água sobre o CO , transformando-o em CO_2 .

A formação de *NO* é favorecida com as altas temperaturas, especialmente acima de 2000 K. Na Fig. 61 observa-se que quando o ponto de injeção está localizado depois da combustão completa do carvão, a redução nos seus níveis ocorre somente devido ao aumento da quantidade de massa no meio gasoso. Uma vez formada, a espécie *NO* mantém sua concentração, mesmo com uma grande redução nos níveis de temperatura. No entanto, quando o ponto de injeção localiza-se num ponto em que a combustão ainda não se completou as frações molares de *NO* são reduzidas, pois a temperatura é alta somente numa estreita região, não proporcionando os picos geradores de grande quantidade da espécie.

Na Fig. 62, são analisadas as concentrações de H_2 ao longo do canal para diferentes pontos de injeção. Deve-se observar atentamente que o perfil de H_2 sem injeção é completamente diferente daqueles com injeção. O primeiro pico de concentração localizado a aproximadamente

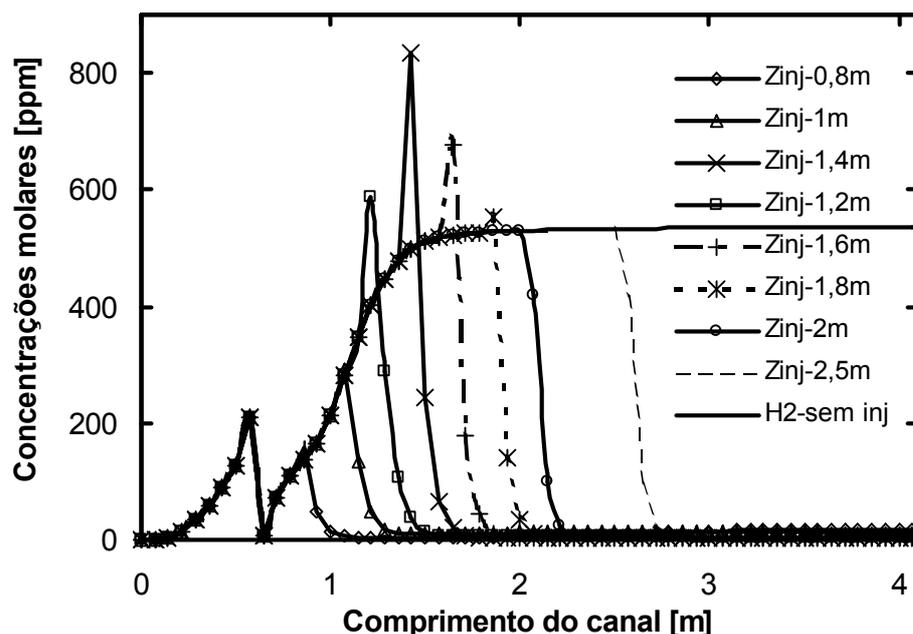


Figura 62: Concentração molar de H_2 ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 1.

0,5 m, ocorre devido a pirólise dos combustíveis hidrocarbonetos, principalmente CH_4 . Já o segundo pico de concentração que ocorre para injeção em 1,2 e 1,6 m ocorre devido à dissociação da grande quantidade de água injetada. Com a injeção de água, a temperatura é reduzida significativamente, fazendo com que este radical desapareça.

Nos carvões de menor poder calorífico e maior fração de massa de compostos de enxofre (H_2S), o controle da sulfatação é bem mais complexo. Alguns resultados obtidos para o carvão de tipo 2, que possui as referidas características, são apresentados a seguir.

O comportamento de queima do carvão tipo 2 é bastante diferenciado do carvão tipo 1. Pelo fato de possuir uma grande quantidade de voláteis, quando se injeta água à 1,0 e 1,2 m o carvão não é queimado, mesmo com um canal com 10 m de comprimento (vide Fig. B11, apêndice B). Se o ponto de injeção está localizado em 1,4 m todo o processo prolonga-se por todos os 10 m do canal, e assim mesmo a porcentagem de queima atinge somente 90% da massa total da partícula. Já para pontos localizados acima de 1,6 m, o processo ocorre normalmente (rapidamente). Para este tipo de carvão a sobreposição entre a devolatilização e a queima do coque é ainda mais incrementada se comparada ao carvão tipo 1.

O percentual de captura de SO_2 para o carvão de tipo 2, assemelha-se bastante ao do tipo 1, mas com um canal bem mais longo. As melhores taxas de captura apresentam

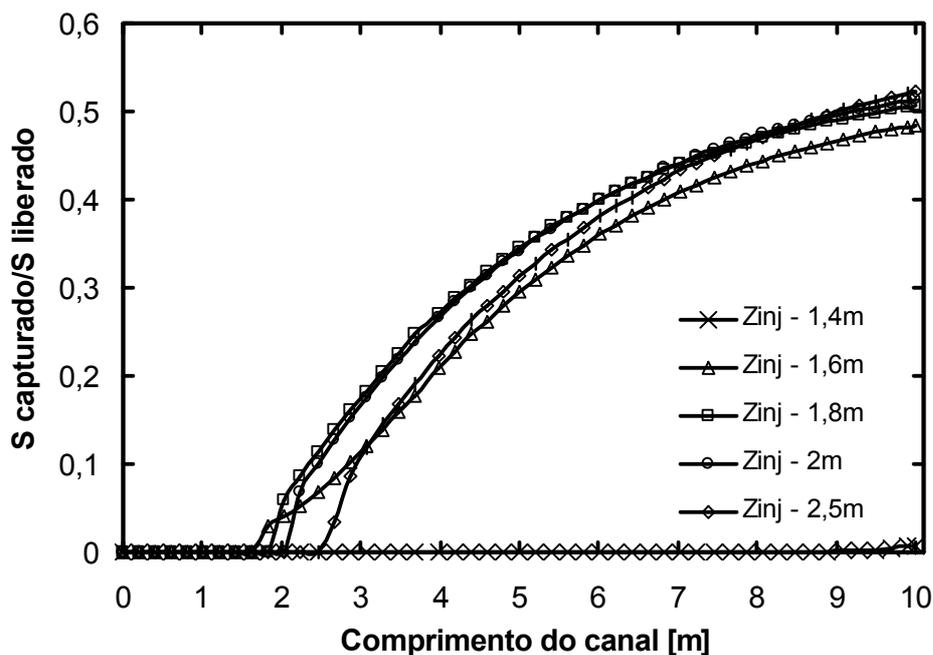


Figura 63: Taxa de captura de S no decorrer do canal para diversos pontos de injeção e carvão tipo 2 em base seca.

praticamente o mesmo rendimento final; entre 50 e 55% em base seca (Fig. 63).

Como no carvão de tipo 1, se o ponto de injeção for localizado além do ponto de queima total do carvão, o percentual de captura é incrementado. Contudo, pode-se constatar que uma maior fração de massa de compostos de enxofre não implica numa melhoria na taxa de captura, isto é, o percentual de captura permanece aproximadamente o mesmo. Acredita-se que este resultado tem origem no equilíbrio químico da composição gasosa. Teoricamente, mais enxofre, deveria implicar em mais captura, uma vez que o modelo admite que não há resistência ao processo; o chamado fechamento poroso durante a sulfatação. No entanto, como a temperatura ainda é bastante elevada (1470 K), e o equilíbrio químico é quem estabelece as concentrações das espécies, é possível que ocorra este tipo de comportamento.

Deve-se frisar que a fração de pedra calcária injetada junto com o escoamento não foi modificada nesta fase dos testes. Seria a variação na quantidade de pedra calcária a solução deste problema? Nas próximas seções avalia-se este tipo de parâmetro.

Note-se que para o carvão de tipo 2, pontos de injeção localizados a menos de $1,6\text{ m}$ não apresentam resultados positivos, pois as temperaturas não atingem patamares suficientes à sulfatação (Fig. 64).

Devido à manutenção dos percentuais de captura, grandes quantidades de SO_2 e H_2SO permanecem no escoamento. Seus perfis são ilustrados nas Figs. B12 e B13 do apêndice B.

Observe-se que as concentrações de SO_2 para pontos localizados acima de 1,4 m apresentam valores muito próximos ao final do canal. O mesmo ocorrendo com o H_2SO . Já quando o ponto de injeção está localizado em 1,4 m, a concentração de ambos apresenta comportamento peculiar, pois como o processo de combustão estende-se por todo o canal (vide Fig. B11) e os níveis de temperatura são bastante baixos ($\approx 1300 K$), a formação de H_2SO ocorre de maneira mais efetiva, não permitindo grandes concentrações de SO_2 . Ao final do canal, quando o consumo de massa sofre uma ligeira aceleração, ambas as espécies ainda são incrementadas em suas concentrações.

Na Fig. 64 apresenta-se a concentração ao final do canal para as espécies SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ e ainda a temperatura obtida ao final do canal para vários pontos de injeção. Pode-se constatar mais uma vez, que para pontos de injeção a partir de 1,6 m os níveis de captura apresentam valores similares. A temperatura do gás encontra-se na faixa determinada como ideal para a captura, no entanto, isto não é suficiente para que haja um incremento na taxa de captura de SO_2 . Os resultados da Fig. 64 são bastante distintos daqueles apresentados para o carvão tipo 1 (Fig. 59). Por isto, pode-se pensar que as características físico-químicas do carvão têm influência direta na captura de SO_2 , pois são elas que dominam as condições de equilíbrio químico, responsável pela concentração final de cada espécie.

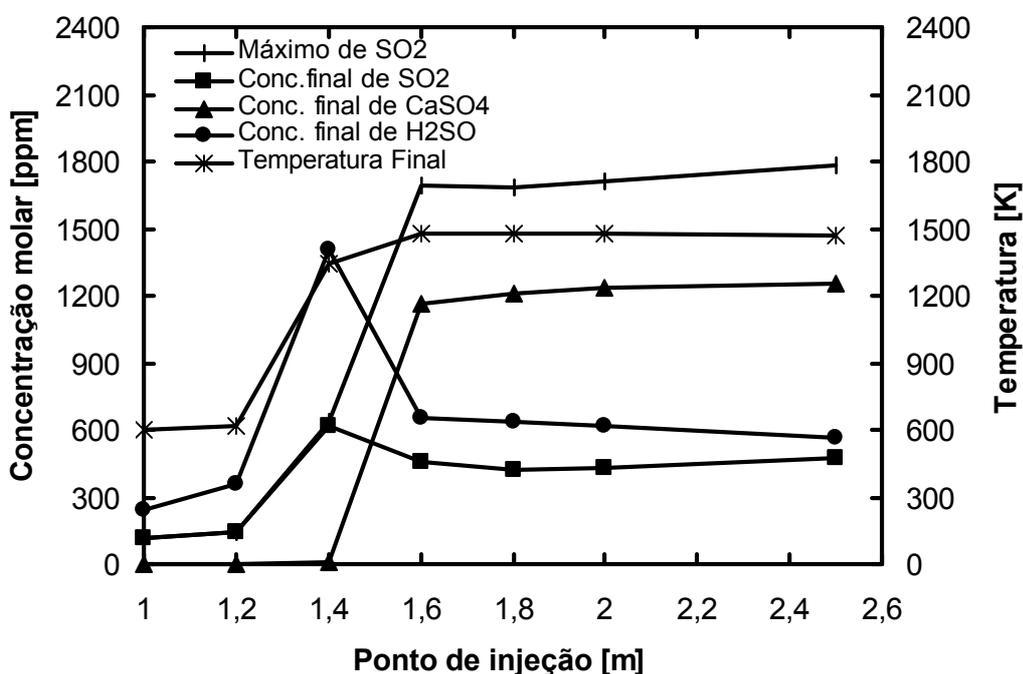


Figura 64: Concentração molar máxima de SO_2 , concentração molar de SO_2 , H_2SO e $CaSO_4$ e temperatura gasosa ao final do canal para o carvão tipo 2 em base úmida.

As emissões de CO para o carvão tipo 2 também são controladas pela injeção de gotas. A Fig. B14 do apêndice B avalia seus perfis de concentração ao longo do canal. É fácil notar que se a injeção ocorrer a 1,4 m sua concentração final é bastante elevada. Os motivos deste fato já foram relatados em parágrafos anteriores. Com injeção acima deste ponto, o comportamento é análogo ao carvão tipo 1.

Já as concentrações de NO para o carvão tipo 2, que são mostradas na Fig. B15 do apêndice B, sofrem redução para todos os pontos de injeção testados. Seu poder calorífico é bastante reduzido em relação ao carvão tipo 1, produzindo menores níveis de temperatura e conseqüentemente evitando os picos responsáveis pela geração de NO .

7.7 Captura de SO_2 : influência da área BET da pedra calcária

A influência da área BET da pedra calcária na taxa de sulfatação foi avaliada para áreas de 5, 10, 20, 40, 60 e 80 m^2/g . A concentração molar de $CaCO_3$ e o consumo de H_2O foram mantidos constantes em todos os testes efetuados. Por terem demonstrado uma boa performance na taxa de captura de SO_2 , os pontos de injeção escolhidos para esta fase de testes foram: 1,6 m para o carvão tipo 1 e 1,8 m para o de tipo 2.

A taxa de captura de enxofre de acordo com a área BET é mostrada na Fig. 65. Pode-se constatar que a taxa de captura é incrementada com o aumento da área. No entanto, a partir de 40 m^2 a captura atinge sempre um mesmo patamar, ou seja, a captura não ultrapassa os 52% do total de enxofre liberado no meio reagente. Este fato vem a estabelecer que o equilíbrio químico do sistema permite apenas certo grau de captura para este nível de temperatura e para este ponto específico de injeção.

Quando a injeção ocorre em pontos superiores a 1,6 m, tem-se um incremento da taxa de captura. Por exemplo, para injeção em 2,5 m e área BET igual 40 m^2/g a taxa de captura atinge quase 70%. Mantendo este ponto de injeção e incrementando a área, a taxa atinge o mesmo valor. Isto indica que para cada ponto de injeção, temos um limitante superior na taxa de captura, o qual é determinado pelas condições de equilíbrio químico. O fato é que, quanto mais distante da frente de chama e quanto maior a área BET, maior será a taxa de captura. Este fato pode ser facilmente compreendido mediante inspeção das Figs. 57 e 58, as quais demonstram que, quanto mais tarde ocorrer a injeção de gotas, mais H_2SO será convertido para SO_2 , e, na existência de uma maior área disponível à sulfatação, a taxa de captura será, obviamente, incrementada.

Este fato também pode ser explicado mediante um exame do modelo de sulfatação, descrito pelas Eqs. (5.139)-(5.143), o qual estabelece que a taxa de sulfatação cresce com o quadrado da área BET e com uma potência da pressão parcial de SO_2 .

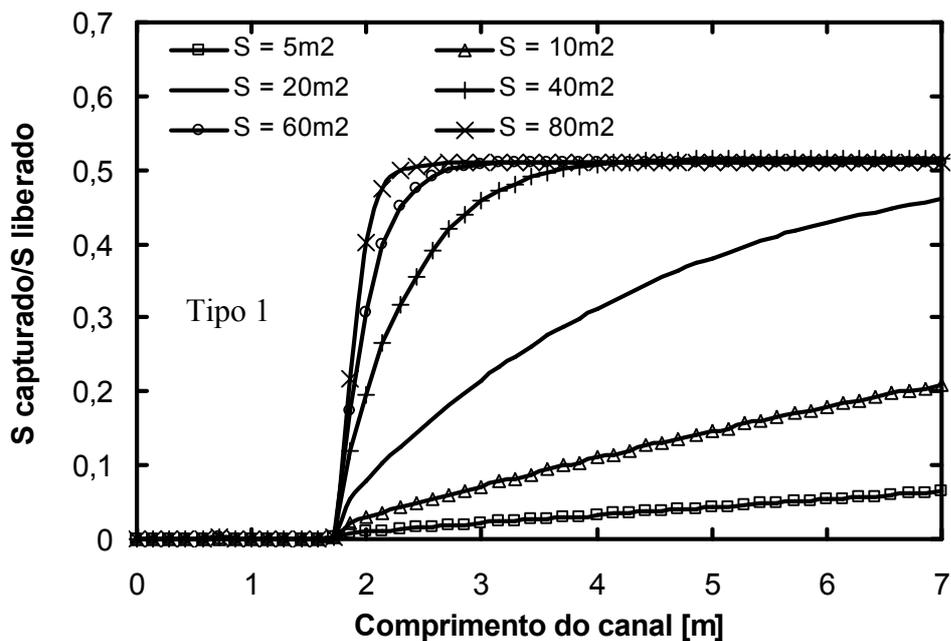


Figura 65: Taxa de captura de enxofre em base seca de acordo com a área BET da pedra calcária para o carvão de tipo 1.

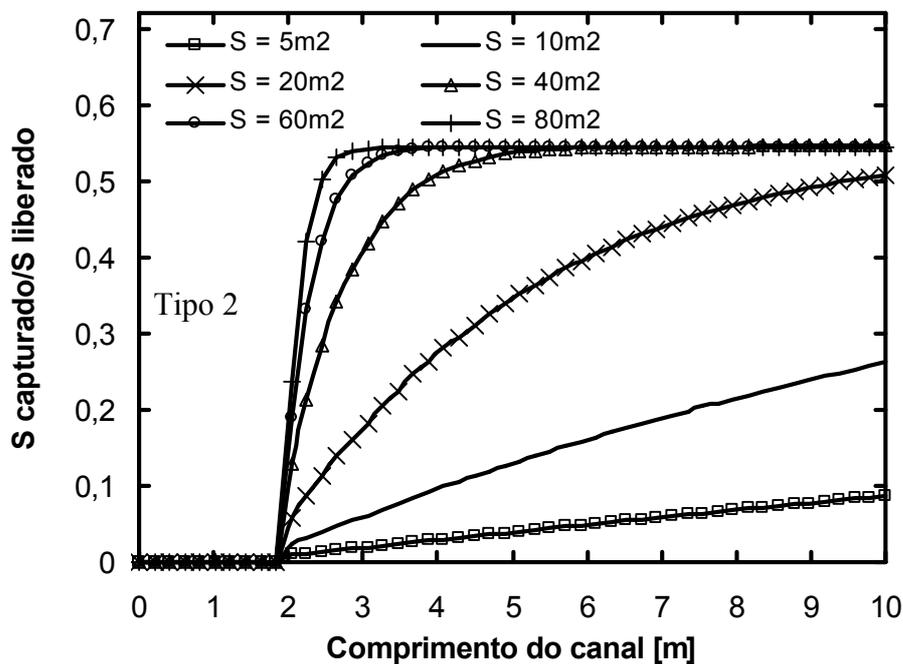


Figura 66: Taxa de captura de enxofre em base seca de acordo com a área BET da pedra calcária para o carvão de tipo 2 e injeção a 1,8 m.

O carvão tipo 2 apresenta o mesmo percentual de captura para áreas superiores a $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Na Fig. 66 ilustram-se suas taxas de captura em base seca. Como se pode observar, também existe um patamar máximo para aquele ponto de injeção ($1,8 \text{ m}$). Já foi demonstrado anteriormente, que para este tipo de carvão, se fixada a área e alterar o ponto de injeção, suas taxas de captura são ligeiramente inferiores as do carvão de tipo 1, no entanto, os resultados obtidos nesta seção, indicam que uma ampliação na área BET fornece melhores taxas de sulfatação. E, como no carvão tipo 1, pontos mais distantes e áreas ampliadas promovem maiores taxas de captura.

7.8 Captura de SO_2 : influência da fração molar de pedra calcária

A influência da concentração molar de pedra calcária na taxa de captura de enxofre foi avaliada para concentrações iguais a 2000, 4000, 6000, 8000 e 10000 ppm do escoamento inicial. O ponto escolhido para injeção de gotas foi de $1,6 \text{ m}$ para o carvão de tipo 1 e $1,8 \text{ m}$ para o carvão de tipo 2. A área BET foi mantida em $20 \text{ m}^2/\text{g}$ e o consumo de gotas foi o mesmo das simulações anteriores.

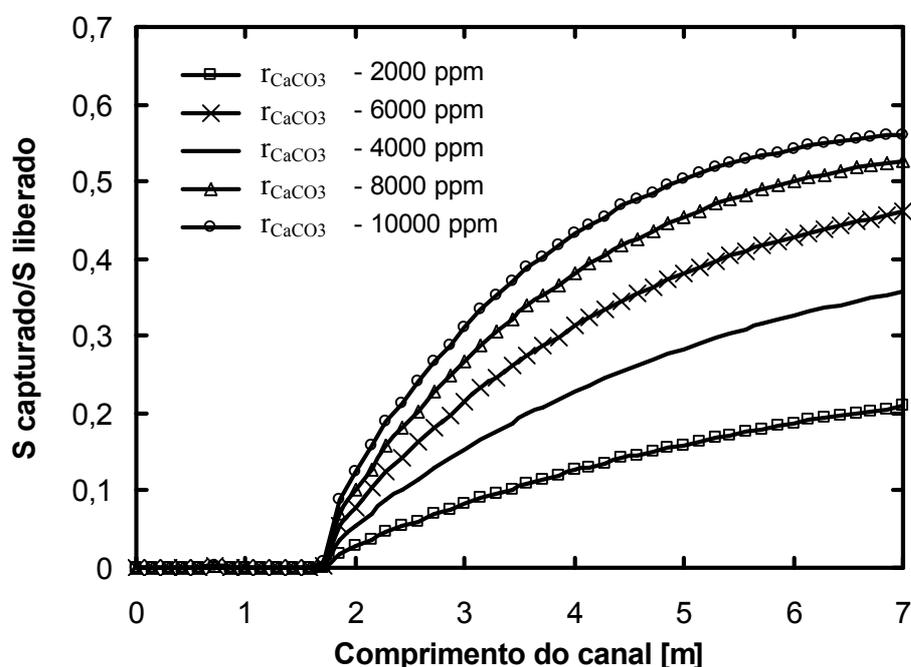


Figura 67: Taxa de captura de enxofre em base seca para várias frações molares de pedra calcária ao longo do canal para o carvão tipo 1.

Como já se esperava, a taxa de captura é incrementada juntamente com a concentração molar de pedra calcária (Fig. 67). No entanto, o incremento determinado à $CaCO_3$ não corresponde a um mesmo incremento na taxa final de captura. Outros testes foram realizados demonstrando que também existe um patamar máximo de captura para as condições estabelecidas. Isto implica que área BET, fração molar, ponto de injeção e pressão parcial de SO_2 estão interligados de uma maneira tal que um incremento em qualquer uma destas variáveis sempre proporcionará incremento na taxa de captura. Mas para cada uma das variáveis sempre existirá um limitante superior na taxa de captura proporcionada pelas condições do meio, especialmente a temperatura, e conseqüente tendência ao equilíbrio químico.

A existência de um limite superior de sulfatação, já foi relatada anteriormente por Anthony e Granatstein (2001).

A Fig. B16 do apêndice B mostra a evolução da concentração molar ao final do canal de SO_2 , $CaSO_4$, H_2SO e $CaO/10$ para várias razões Ca/S inicial do carvão tipo 1. Observe-se que a concentração de CaO cresce linearmente, enquanto a concentração final de SO_2 não segue a mesma tendência. Devido aos parâmetros impostos nos testes, mesmo incrementando a razão Ca/S , a captura de SO_2 torna-se cada vez mais difícil.

A taxa de captura para o carvão tipo 2 apresenta comportamento análogo ao carvão tipo 1, mas com rendimento ligeiramente superior. As Figs. B17 e B18 do apêndice B ilustram o fato.

Evento importante a ser destacado é que aproximadamente 90% do total de CaO , em base seca, para o caso do carvão tipo 1, não sofreu sulfatação em todos os resultados aqui apresentados. Deve-se observar que mesmo com um certo incremento na taxa de captura com a fração molar de $CaCO_3$ injetada, não houve significativo incremento na quantidade de CaO utilizada no processo.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES

Com base nos desenvolvimentos realizados neste trabalho, as conclusões mais importantes e que se constituem contribuições do estudo, são classificadas em duas categorias e descritas a seguir.

8.1 Contribuições referentes ao modelo

As contribuições consideradas inéditas na constituição do modelo matemático são:

- 1) Foi desenvolvido um modelo matemático que engloba os fenômenos mais importantes ligados à combustão de carvão pulverizado: combustão na fase gasosa; combustão heterogênea; umidade; devolatilização; liberação de cinzas; variação na massa específica; injeção de água; calcinação e sulfatação.
- 2) O modelo, em sua equação para energia da partícula de carvão, considera, além dos elementos já tradicionalmente citados na literatura, a perda de energia pela vaporização da umidade e da matéria volátil e sua conseqüente elevação de temperatura; a perda de energia pelo aquecimento da parte residual da partícula e o ganho de energia via reação do carbono com CO_2 ;
- 3) Composição de mecanismo de reações que contempla 500 reações e 88 espécies ligadas à combustão homogênea e heterogênea e ainda calcinação, sulfatação e redução do sulfato de cálcio, secagem da partícula de carvão, formação de cinzas e injeção de água;
- 4) O modelo foi validado em vários aspectos. Na devolatilização com resultados numéricos e experimentais de Visona e Stanmore (1996). No consumo global de massa com resultados numéricos de Veras *et al.* (1999) e experimentais de Jost (1984) para dois níveis de temperatura. Na temperatura superficial da partícula de carvão com resultados numéricos de Veras *et al.* (1999) e de Mussarra *et al.* (1986). Na extensão da calcinação com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu *et al.* (1994). Na extensão da sulfatação com resultados numéricos de Nair e Yavuzkurt (1997) e experimentais de Hu *et al.* (1994) para uma temperatura de 1373 K e com resultados numéricos Borgwardt e Bruce (1986) e experimentais de Stouffer e Yoon (1989) para uma temperatura de 1073 K e para dois valores de área BET. Na formação de NO , N_2 , CO e CO_2 com resultados numéricos e experimentais de Peck *et al.* (1990).

Outras conclusões inerentes à constituição do modelo são as seguintes:

- 1) O modelo independe da composição gasosa, espécies voláteis e cinzas e foi desenvolvido com base no código criado por Krioukov *et al.* (1997), com o uso da forma simbólica das reações via análise de sintaxe e formação automática das equações da cinética química. Isto permite operar com grandes mecanismos de reação. O algoritmo tornou-se mais seguro pelo uso do método de Newton na resolução do sistema rígido (“stiff”).
- 2) O código desenvolvido demonstrou boa performance em todos os testes efetuados, com tempo de CPU, em média, de 120 s em cada teste. Para simulações em que a fração molar de pedra calcária foi fixada em 16000 ppm e o ponto de injeção localizado a 2,5 m, foram necessários 600 s de tempo computacional em um PC – Pentium III – 450 MHz;
- 3) Composição de uma base de dados para as espécies consideradas e ainda para várias outras espécies. Esta base foi estabelecida a partir da base de dados TTI (Alemassov, 1971) e complementada com coeficientes polinomiais a partir da base de dados elaborada por Burcat (2001), via rotinas de transformação válidas para qualquer intervalo de temperatura, utilizando para tal os polinômios ortogonais de Chebyshev. Os coeficientes foram obtidos para substâncias sólidas e gasosas;
- 4) O mecanismo de reações desempenha papel fundamental na modelagem de sistemas combustivos. Concentrações molares podem ser super ou subavaliadas de acordo com as reações utilizadas. As espécies mais importantes não podem ser, em hipótese alguma, descartadas, sob pena de não se obter resultados coerentes com os objetivos das simulações. De qualquer forma, o que importa não é a quantidade, mas sim a qualidade das reações e espécies consideradas.

8.2 Contribuições referentes à física do processo

As contribuições consideradas inéditas e que auxiliam no entendimento da física do processo são as seguintes:

- 1) Os testes foram efetuados para dois tipos de carvão cuja composição é dada pela Tab. 7. Foram investigados vários aspectos: o papel do mecanismo de reações; diâmetro das partículas de carvão; umidade no interior da partícula de carvão; vazão de água; injeção de gotas; calcinação e sulfatação.
- 2) O tempo necessário para a devolatilização depende grandemente do calor de pirólise da matéria volátil. O valor empírico de 1×10^6 J/kg foi adotado em todo este trabalho.

- 3) O modelo detectou a presença de grandes quantidades da espécie H_2SO , fato ainda não relatado na literatura pesquisada. As reações que produzem a espécie possuem taxas muito rápidas, enquanto as de decomposição possuem altas energias de ativação, o que provoca, dependendo do diâmetro da partícula, da quantidade de água injetada e do ponto de injeção o aparecimento destas grandes concentrações. É necessário que se mantenha a temperatura em torno de 2000 K durante algum tempo para que esta espécie seja toda transformada em SO_2 .
- 4) A diferença $|T_p - T_g|$ é incrementada no carvão de tipo 2 para maiores diâmetros, pois as taxas de transferência de calor entre gás e sólido são dificultadas pela redução da área total de contato entre as fases. No carvão de tipo 1 esta diferença se acentua nos diâmetros menores, pois uma grande quantidade de calor é gerada via reações heterogêneas na sua superfície, uma vez que possui uma maior fração de massa de carbono que o carvão de tipo 2.
- 5) A umidade deve ser sempre tratada como um fenômeno separado da devolatilização. Testes efetuados considerando a liberação da umidade juntamente com a matéria volátil demonstraram grandes alterações tanto no aspecto energético quanto no aspecto cinético;
- 6) A variação na massa específica da partícula de carvão foi considerada mediante o uso de uma equação empírica que leva em conta a redução em seu valor com a secagem e com a devolatilização e o aumento da mesma com a queima do carbono;
- 7) A formação de SO_2 é drasticamente reduzida com o incremento de umidade na partícula de carvão do tipo 1, contudo, devido a redução nos níveis de temperatura, a concentração final de H_2SO é ampliada;
- 8) Foi estabelecida para cada tipo de carvão, a relação \bar{G}_a/\bar{G}_C para que a sulfatação atingisse o maior valor possível;
- 9) As taxas máximas de sulfatação foram obtidas quando a temperatura do gás estava em torno de 1470 K. Para valores inferiores a 1400 K ou superiores a 1550 K as taxas de sulfatação são drasticamente reduzidas. Este resultado vem a reduzir os limites de sulfatação propostos por Nair e Yavuskurt (1997) e por Stouffer e Yoon (1989);
- 10) À medida que o ponto de injeção é deslocado para frente no interior do canal, o percentual de captura é favorecido;

- 11) Existe, teoricamente, um limitante para a taxa de captura de SO_2 , isto é, quando o sistema tende ao equilíbrio químico a captura tende a um certo limite para cada conjunto de parâmetros estabelecidos;
- 12) A taxa de captura é incrementada juntamente com a concentração molar de pedra calcária. No entanto, o incremento determinado à $CaCO_3$ não corresponde a um mesmo incremento na taxa final de captura. De acordo com os testes executados, sempre existe um patamar máximo de captura para o conjunto de condições estabelecidas. Isto implica que área BET, fração molar, ponto de injeção e pressão parcial de SO_2 estão interligados de uma maneira tal que um incremento em qualquer uma destas variáveis sempre acarretará incremento na taxa de captura. Mas para cada uma das variáveis sempre existirá um limitante superior na taxa de captura proporcionado pela temperatura do meio, e conseqüente tendência ao equilíbrio químico;
- 13) Aproximadamente 90% do total de CaO , em base seca, não sofreu sulfatação em todos os resultados apresentados no decorrer deste trabalho. Deve-se observar que mesmo com um certo incremento na taxa de captura com a fração molar de $CaCO_3$ injetada, não houve significativo incremento na quantidade de CaO utilizada no processo.

Outras contribuições também importantes no que se refere ao entendimento da física do processo, mas que não se constituem em inéditas, são as seguintes:

- 1) A devolatilização simultânea à combustão do carbono torna-se mais intensa com a redução do diâmetro das partículas, porém é incrementada com o teor de voláteis e umidade no carvão, quando considerado o mesmo diâmetro. A sobreposição foi quantificada de acordo com o diâmetro da partícula;
- 2) A introdução de umidade no interior da partícula permite caracterizar, durante os testes, uma nítida região de secagem. Com o incremento da umidade, o perfil de T_p é profundamente alterado, maior é o tempo de queima e menor a temperatura final. O tempo de devolatilização é bastante prolongado não permitindo caracterizar uma zona de combustão intensa;
- 3) A presença de umidade favorece a sobreposição entre a devolatilização e a região de combustão heterogênea;
- 4) As emissões de CO e NO são também drasticamente reduzidas com o incremento da umidade na partícula de carvão;

- 5) A sobreposição entre a devolatilização e a queima do carbono é bem mais intensa no carvão tipo 2 que no tipo 1. A devolatilização lenta e gradual que ocorre com a presença da umidade vem a favorecer esta sobreposição;
- 6) Para injeção a partir de 1,6 m, as concentrações de CO são reduzidas praticamente a zero. Isto se deve a condição de equilíbrio químico inerente à temperatura obtida, a qual, na existência de oxigênio, oxida o CO para CO_2 e também ao indireto efeito catalítico que a água exerce sobre o CO , transformando-o em CO_2 ;
- 7) A formação de NO é reduzida quando o ponto de injeção localiza-se num ponto em que a combustão ainda não se completou, pois a temperatura é alta somente numa estreita região, não proporcionando os picos geradores de grande quantidade da espécie;
- 8) Os dois carvões testados apresentaram praticamente o mesmo percentual de captura de SO_2 em base seca: entre 50 e 55% para um certo conjunto de parâmetros;
- 9) A taxa de captura é incrementada com o aumento da área BET da pedra calcária. No entanto, para cada ponto de injeção, temos um limitante superior na taxa de captura, o qual é determinado pelas condições de equilíbrio químico. Pode-se afirmar, portanto que, quanto mais distante da frente de chama estiver o ponto de injeção de gotas e quanto maior for a área BET, maior será a taxa de captura.

Este trabalho chega ao fim com a certeza de que as metas propostas foram atingidas. No entanto, ainda há muito por fazer para se conhecer plenamente os intrincados processos que envolvem a combustão de carvão pulverizado.

Como sugestão para trabalhos futuros, podemos citar:

- A transformação do modelo de unidimensional para bi e depois tridimensional;
- Desenvolver uma interface gráfica de visualização dos resultados;
- Considerar partículas com diâmetros diferentes, simultaneamente;
- Considerar a diferença de velocidade entre gás e partículas;
- Considerar o rendimento dos voláteis dependente da temperatura;
- Acrescentar no modelo o leito fluidizado;

Além de outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADESANYA, B. A., e PHAM, H. N. *Mathematical modeling of devolatilization of large coal particles in a convective environment*. Fuel, Vol. 74, Nº 06, 1995, pp. 896-902.
- AGARWAL, P. K., GENETTI, W. E. and LEE, Y. Y. *Coupled drying and devolatilization of wet coal in fluidized beds*. Chemical Engineering Science, Vol. 41, Nº 9, 1986, pp. 2373-2383.
- AGNEW, J., HAMPARTSOUMIAN, E., JONES, J. M. e NIMMO, W. *The simultaneous calcinations and sintering of calcium based sorbents under a combustion atmosphere*. Fuel 79, 2000, pp. 1515-1523.
- AHO, M. J., PAAKINEN, K. M., PIRKONEN, P.M., KILPINEN, P. e HUPA, M. *The effects of pressure, oxygen partial pressure, and temperature on the formation of N₂O, NO, and NO₂ from pulverized coal*. Combustion and Flame, 102, 1995, pp. 387-400.
- ALEMASOV, V. E., DREGALIN, A. F., TISHIN, A. P., KHUDIAKOV, V. A. e KOSTIN, V. I. *Propriedades termodinâmicas e termofísicas dos produtos de combustão*. Guia, Vol. I. VINITI. Moscou, URSS, 1971, (em russo).
- ANTHONY, E. J. e GRANATSTEIN, D. L. *Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems*. Progress in energy and combustion science, 27, 2001, pp. 215-236.
- AUTH, C. M., ISKHAKOVA, R. L. *Pesquisa das propriedades termodinâmicas e termofísicas dos produtos de combustão*. VI LATCYM, Florianópolis, Brasil, 1996.
- BANIN, V., MOORS, R. e VEEFKIND, B. *Kinetic study of high-pressure pulverized coal char combustion: experiments and modeling*. Fuel, Vol. 76, Nº 10, 1997, pp.945-949.
- BAR-ZIV, E. e KANTOROVICH, I. I. *Mutual effects of porosity and reactivity in char oxidation*. Progress in Energy and Combustion Science, 27, 2001, pp. 667-697.
- BAXTER, L. L. *Char fragmentation and fly ash formation during pulverized coal combustion*. Combustion and Flame 90, 1992, pp. 174-184.
- BEÉR, J. M. "Recent trends in coal combustion research". Inter. Symposium on Coal Combustion, Peking, 1988.
- BORGWARDT, R. H., BRUCE, K. R. *Effect of specific surface area on reactivity of CaO with SO₂*. AIChE Journal, 32, 1986, pp. 239.
- BRADLEY, D., LAWES, M., SCOTT, M. J. e USTA, N. *The Structure of Coal-Air-CH₄ Laminar Flames in a Low-Pressure Burner: CARS measurements and Modeling Studies*. Combustion and Flame, 124, 2001, pp. 82-105.
- BURCAT, A. *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion*. Technion Aerospace Engineering (TAE) Report # 867 January 2001. Faculty of Aerospace Eng. Technion - Israel Inst of Technology.

- CHEN, Z., WU, W., AGARWAL, P. K. *Steam-drying of coal. Part 1. Modeling the behavior of a single particle.* Fuel, 79, 2000, pp. 961-973.
- CHEN, Z., AGARWAL, P. K., AGNEW, J. B. *Steam-drying of coal. Part 2. Modeling the operation of a fluidized bed drying unit.* Fuel, 80, 2001, pp. 209-223.
- COMMISSARIS, F. A. C. M., BANIN, V. E., ROEKAERTS, D. J. E. M. e VEEFKIND A. *The rates of production of CO and CO₂ from the combustion of pulverized coal particles in a shock tube.* Combustion and Flame, 112, 1998, pp. 121-131.
- COSTA, V. J., KRIOUKOV, V. G., MALISKA, C. R. *Pulverized coal combustion and its interaction with moisture.* Proceedings of 35th NHTC, Anaheim, California, 2001, pp. 853-860.
- DAKIC, D., HONING, G. V. D., VALK, M. *Fragmentation and swelling of various coals during devolatilization in a fluidized bed.* Fuel, 68, 1989, pp. 911-916.
- FAN, J. R., JIN, J., LIANG, X. H., CHEN, L. H. e CEN, K. F. *Modeling of coal combustion and NO_x formation in a W-shaped boiler furnace.* Chem. Eng. Journal, 71, 1998, pp. 233-242.
- FIELD, M. A., GILL, W., MORGAN, B. B. e HAWKSLEY, P. G. W. *Combustion of pulverized coal.* The British Coal Utilization Research Association, Leatherhead, Surrey, England, 1967.
- FÖRTSCH, D., KLUGER, F., SCHNELL, U., SPLIETHOFF, H. e HEIN, K. R. G. *A kinetic model for the prediction of NO emissions from staged combustion of pulverized coal.* Twenty-Seventh Symposium (inter.) on Combustion/The Combustion Institute, 1998, pp. 3037-3044.
- FÖRTSCH, D., ESSENHIGH, R.D., HURT, R.H., KLIMESH, H.E., SCHNELL, U. e HEIN, K. R. G. *Prediction of coal char reaction rates in pulverized coal combustion: Influence of reaction order in a comparison of alternative models.* 5th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Lisbon (Portugal), 12-15 July 1999.
- FRANK-KAMENETSKY, D. A. *Difusion and heat transfer in Chemical Kinetics.* Nauca, Moscou, 1989.
- FU, W., ZHANG, Y., HAN, H. e WANG, D. *A general model of pulverized coal devolatilization.* Fuel, Vol 68, 1989, pp. 505-510.
- GENETTI, D. B. *An advanced model of coal devolatilization based on chemical structure.* Tese de mestrado, Brigham Young University, 1999, pp. 154.
- GRIFFITHS, J. F., *Reduced kinetics models and their application to practical combustion systems.* Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 21, 1995, pp. 25-107.
- HAYHURST, A.N. *Does carbon monoxide burn inside a fluidized bed? A new model for the combustion of coal char particles in fluidized beds.* Combustion and Flame. Vol. 85, 1991, pp. 155-168.
- HAYHURST, A. N. e LAWRENCE, A. D. *The amounts of NO_x and N₂O formed in a fluidized bed combustor during the burning of coal volatiles and also of char.* Combustion and Flame. 105, 1996, pp. 341-357.

- HIRSHFELDER, J. *et al.* *Teoria molecular dos gases e líquidos*. Ed. Moscou, Moscou, 1961, pp. 929 (em russo).
- HOBBS, M. L., RADULOVIC, P. T. e SMOOT, L. D. *Modeling Fixed-Bed Coal Gasifiers*. *AIChE Journal*, 38, 1992, pp. 681-702.
- HOBBS, M. L., RADULOVIC, P. T. e SMOOT, L. D. *Combustion and gasification of coals in fixed-beds*. *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 19, 1993, pp. 505-586.
- HU, N. e SCARONI, A. W. *Calcination of pulverized limestone particles under furnace injection conditions*. *Fuel*. Vol. 75, Nº 2, 1996, pp. 177-186.
- HU, N., LIU, Y., MILLER, S. F. e SCARONI, A. W. *Experimental investigation of high-temperature, short residence-time and Sulfation of limestone and dolostone sorbents*. *Proc. American Chemical Society National Meeting*, San Diego, 1994, pp. 233.
- HUGHES, K. J., TOMLIN, A. S., HAMPARTSOUMIAN, E., NIMMO, W., ZSÉLY, I.G., UJVÁRI, M., TURÁNYI, T., CLAGUE, A. R. e PILLING, M. J. *An investigation of important gas-phase reactions of nitrogenous species from the simulation of experimental measurements in combustion systems*. *Combustion and Flame*, 124, 2001, pp. 573-589.
- HURT, R., SUN, J-K, LUNDEN, M. *A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion*. *Combustion and Flame*, 113, 1998, pp. 181-197.
- JENSEN, A. e JOHNSON, J. E. *Modeling of NO_x emissions from pressurized fluidized bed combustion – a parameter study*. *Chem. Eng. Science*, Vol. 52, Nº 11, 1997, pp. 1715-1731.
- JOST, M. E., *Reactivity of pulverized coal in an oxidizing environment*. Tese de Ph.D., Universidade de Stanford, USA, 1984.
- JUNIPER, L. A., WALL, T. F. *Combustion of particles in a large pulverized brown coal flame*. *Combustion and flame*, Nº 39, 1980, pp.69-81.
- KANURY, A. M. *Introduction to combustion phenomena*. 8º ed. Langhorne. Pensilvania, USA, Gordon and Breach Science Publishers, 1994.
- KEATING, E. L. *Applied combustion*. New York, USA. Marcel Dekker Inc., 1993.
- KHAM, W. Z. e GIBBS, B. M. *An approach to estimate the depth of oxidizing and reducing regions in a fluidized bed combustor with staged combustion*. *Fuel* 75, 1996, pp. 899-906.
- KHRAISHA, Y. H. e DUGWELL, D. R. *Coal combustion and limestone calcination in a suspension reactor*. *Chemical Engineering Science*. Vol. 47, Nº 5, 1992, pp. 993-1006.
- KIREEV, V. A. *Métodos práticos de cálculo em termodinâmica das reações químicas*. Ed. Química, Moscou, 1975, pp. 535 (em russo)
- KOBAYASHI, H., HOWARD, J. B. e SAROFIN, A. F. *Coal devolatilization at high temperatures*. Sixteenth Symposium (inter.) on Combustion/The Combustion Institute, 1976, pp. 411-425.

- KONNOV, A. *Detailed reaction mechanism*. Faculty of Applied Sciences, Vrije Universiteit Brussel. Belgium, 2000.
- KNÖBIG, T., WERTHER, J., AMAND L. –E. e LECKNER B. *Comparison of large and small scale circulating fluidized bed combustors with respect to pollutant formation and reduction for different fuels*. Fuel, Vol. 77, N° 14, 1998, pp. 1635-1642.
- KRIOUKOV, V. G., NAUMOV, V. I., DIOMIN, A. V., ABDULLINE, A. L. e TRINOS, T. V. *Combustão e escoamento em dispositivos de instalações energéticas: modelagem energética, ecologia*. Moscou, Ianus-K, 1997, 304 pp. (em russo).
- KUO, K. K. *Principles of combustion*. Singapore, John Wiley & Sons, 1986.
- LAMBERT, J. D. *Computational methods in ordinary differential equations*. Londres, Inglaterra, John Wiley & Sons, 1974.
- LAMBERT, J. D. *Numerical methods for ordinary differential systems*. Londres, Inglaterra, John Wiley & Sons, 1993.
- LAMBERT, J. D. “Stiffnes”, in *computacional techniques for ordinary differential equations*. Londres, Inglaterra, I. Gladwell and D.K. Sayers Academic, 1980.
- LAU, C. W. e NIKSA, S. *The combustion of individual particles of various coal types*. Combustion and Flame, 90, 1992, pp. 45-70.
- LEEDS *Reaction Kinetics Database*. School of Chemistry, University of Leeds, 2000.
- LI, Y. H., LU, G. Q., RUDOLPH, V. *The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidized bed combustion*. Chem. Eng. Science, Vol. 53, N° 1, 1998, pp. 1-26.
- LIU, H. e GIBBS, B. M. *The influence of limestone addition at different positions on gaseous emissions from a coal-fired circulating fluidized bed combustor*. Fuel, Vol. 77, N° 14, 1998, pp. 1569-1577.
- LONGWELL, J.P., RUBIN, E. S. e WILSON, J. *Coal: Energy for the future*. Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 21, 1995, pp. 269-360.
- MANZOORI, A. R. e AGARWAL, P. K. *The fate of organically bound inorganic elements and sodium chloride during fluidized bed combustion of high sodium, high sulphur low rank coals*. Fuel, Vol. 71, 1991, pp. 513-522.
- MARTIN, R. J. e BROWN, N. J. *The importance of thermodynamics to the modeling of nitrogen combustion chemistry*. Combustion and flame, 78, 1989, pp. 365-376.
- McBRIDE, B. J., GORDON, S., RENO, M. A. *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*. NASA technical memorandum 4513, 1993.
- MILIOLI, F. E. *Atmospheric Bubbling Fluidized Bed Combustion: Application to High Ash Coals and Approach to Scientific Research*. J. of the Braz. Soc. Mechanical Sciences. Vol. XVIII, N° 2, 1996, pp. 143-162.

- MONSON, C. R., GERMANE, G. J., BLACKHAM, A. U. e SMOOT, L. D. *Char oxidation at elevated pressures*. Combustion and Flame, 100, 1995, pp. 669-683.
- MUSARRA, S. P., FLETCHER T. H., NIKSA S. e DWYER, H. A. *Heat and mass transfer in the vicinity of a devolatilizing coal particle*. Combust. Sci. And Tech. Vol. 45, 1986, pp. 289-307.
- NACK, H., LITT, R.D. e KIM, B.C., TUMOLO, R. *Cofiring coal with waste material*. Coal Combustion - Congresses. Peking, China, 1988, pp. 452-459.
- NAIR, R. B. e YAVUZKURT, S. *Modeling sulfur dioxide capture in a pulverized coal combustor*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. Vol. 119, 1997, pp. 291-297.
- PATANKAR, S. V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. McGraw-Hill, New York, 1980.
- PATEL, V. *Numerical analysis*. Saunders College Publishing, New York, 1994.
- PECK, R. E., GLARBORG, P., JOHNSON, J. E. *Kinetic modeling of fuel-nitrogen conversion in one-dimensional, pulverized coal flames*. Combustion, Science and Technology, 1990, pp. 81-109.
- PRIEM, P. J. *Liquid rocket technology for the chemical engineering*. Chemical Engineering Process, Vol. 66, nº 4, 1970, pp. 61-70.
- PRIEM, P. J. e HEIDMANN, M. F. *Propellant vaporization as a design criterion for rocket-engine combustion chambers*. NASA technical report, R-67, 1960, 39p.
- RUTH, L. A. *Energy from municipal solid waste: a comparison with coal combustion technology*. Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 24, 1998, pp. 545-564.
- SAASTAMOINEN, J. J., AHO, M. J. e LINNA, V. L. *Simultaneous pyrolysis and char combustion*. Fuel, Vol. 72. Nº 05, 1993, pp. 599-609.
- SAASTAMOINEN, J. J., AHO, M. J., HÄMÄLÄINEN, J. P., HERNBERG, R. e JOUTSENOJA, T. *Pressurized pulverized fuel combustion in different concentrations of oxygen and carbon dioxide*. Energy & Fuels, 10, 1996, pp. 121-133.
- SAITO, M., SADAKATA, M., SATO, M., SOUTOME, T. e MURATA, H. *Combustion rates of pulverized coal particles in high-temperature / high-oxygen concentration atmosphere*. Combustion and flame, 87, 1991, pp. 1-12.
- SMOOT, L. D. *International research center's activities in coal combustion*. Prog. Energy Combust. and Sci., Vol. 24, 1998, pp. 409 – 501
- SORENSEN, L. H., BIEDE, O. e PECK, R. E. *An experimental study of high-temperature, oxidative pulverized coal devolatilization*. Twenty-Fifth Symposium (inter.) on Combustion / The Combustion Institute, 1994, pp. 475-483.
- SFILIMBERGO, A. P. e ISKHAKOVA, R. L. *Modelagem de escoamentos reagentes em tuberias*. ENCIT, Vol. 3, Florianópolis, SC, Brazil, 1996, pp. 1499-1504.

- STOUFFER, M. R., YOON, H. *An investigation of CaO Sulfation mechanisms in boiler sorbent injection*. AIChE Journal, Vol. 35, 1989, pp. 1253-1262.
- TALUKDAR, P. B., BASU, P. e GREENBLATT J. H. *Reduction of calcium sulfate in a coal-fired circulating fluidized bed furnace*. Fuel, Vol. 75, N° 9, 1996, pp. 1115-1123.
- TANG, B. e OHTAKE, K. *Computer simulation and NO formation in pulverized-coal combustion*. Coal combustion: science and technology of industrial and utility applications / editado por Junkai Feng, 1988, pp. 199-206.
- TASCÓN, J.M.D. *Recent developments in the international scenario of coal science*. Fuel, 79, 2000, pp. 1581-1586.
- THEIS, Ivo M. *Limites Energéticos do Desenvolvimento*. Blumenau. Ed. Da FURB, 1996, 77 p.
- THERSSEN, E., GOURICHON, L. e DELFOSSE, L. *Devolatilization of coal particles in a flat flame – experimental and modeling study*. Combustion and Flame, N° 103, 1995, pp. 115-128.
- TSENG, H. P. e EDGAR T. F. *The change of the physical properties of coal char during reaction*. Fuel, Vol. 68, 1989, pp. 114-119.
- TSUGE, H., YOSHIDA, T., AOKI, H. e MIURA T. *The effect of pulverized coal injection and volatile matter content of coal on combustion characteristics around the raceway zone in the blast furnace*. 25° Symposium (inter.) on Combustion/the Combustion Institute, 1994, pp. 493-501.
- UBHAYAKAR, S. K., STICKLER, D. B., VON ROSENBURN, C. W. Jr. e GANNON, R. E. Sixteenth Symposium (inter.) on Combustion, The Combustion Institute, 1976, pp. 427-436.
- VALIX, M.G., TRIMM, D.L., SMITH, I.W. e HARRIS, D. J. *Mass transfer effects in coal combustion*. Chemical Engineering Science. Vol. 47, N° 7, 1992, pp. 1607-1617.
- VARGAFTIK, N. B. *Guia das propriedades termofísicas dos gases e líquidos*. Nauka, Moscou, 1972.
- VERAS, C. A. G., CARVALHO Jr., J. A. e SAASTAMOINEN, J. J. *Effect of pressure on single particle combustion rate*. VI LATCYM, 1996, pp. 225-230.
- VERAS, C. A. G., SAASTAMOINEN, J. J. e CARVALHO Jr., J. A. *Effect of particle size and pressure on the conversion of fuel N to NO in the boundary layer during devolatilization stage of combustion*. Twenty-Seventh Symposium (inter.) on Combustion / The Combustion Institute, 1998, pp. 3019-3025.
- VERAS, C. A. G., SAASTAMOINEN, J., CARVALHO Jr., J. A., e AHO, M. *Overlapping of the devolatilization and char combustion stages in the burning of coal particles*. Combustion and Flame, Vol. 116, 1999, pp. 567-579.
- VISONA, S. P. e STANMORE, B. R. *Modeling NO_x release from a single coal particle I. Formation of NO from volatile nitrogen*. Combustion and Flame, 105, 1996, pp. 92-103.

- VISONA, S. P. e STANMORE, B. R. *Modeling NO_x release from a single coal particle II. Formation of NO from char-nitrogen*. Combustion and Flame, 105, 1996, pp. 207-218.
- WESTBROOK, C. K. e DRYER, F. L. *Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames*. Combust. Sci. Technol. 27, 1981, pp. 31-43.
- WILLIAMS, A., POURKASHANIAN, M., BYSH, P. e MORMAN, J. *Modeling of coal low-NO_x p. f. flames*. Fuel, Vol. 73, N° 07, 1994, pp. 1006-1019.
- WILLIAMS, A., JONES, J. M., POURKASHANIAN, M., BACKREEDY, R. I. e HABIB, R. *Advanced Coal Combustion Models*. 5th Meeting of the Spanish Carbon Group, Oviedo, November 1999.
- WILLIAMS, A., POURKASHANIAN, M., JONES, J. M. *Combustion of pulverized coal and biomass*. Prog. Energy and Comb. Sci., 27, 2001, pp. 587-610.
- WÓJTOWICZ, M. A., PELS, J. R. e MOULIJN, J. A. *N₂O emission control in coal combustion*. Fuel, Vol. 73, N° 09, 1994, pp. 1416-1422.
- XU, X., McDONALD, L. M., McGOWAN, C. W. e GLINSKI, R. J. *Examination of sulfur forms in coal by direct pyrolysis and chemiluminescence detection*. Fuel, 74, N° 10, 1995, pp. 1499-1504.
- YOST, R. S. e CREASY, D. E. *Shrinking, swelling and true density of Morwell brown coal*. Fuel, 69, 1990, pp. 648-650
- YRJAS, P., LISA, K. e HUPA, M. *Limestone and dolomite as sulfur absorbents under pressurized gasification conditions*. Fuel, 75, N° 1, 1996, pp. 89-95.

APÊNDICE A
MECANISMO DE REAÇÕES

MASS+N+O+C+H

CA,S1O2,CA1O1,CA1S1O4,CA1C1O3,N,N2,N1O1,N1O2,N1H1,N1H2,N1H3,H1N1O1,
H2O2,S1O1,H,H2,O,O2,C,H2O1,C1O1,O1H1,C1H4,C1H2,C1H3,H1C1O1,H2C1O1,C2H1,H1
O2,C2H6,C2H5,C2H3,C2H4,C2H2,C6H6,C6H5,C4H3,C1O2,AL,SI,S1N1,N2O1,S,S1O3,
C6H5O1,C3H5,C2H3O1,C3H6O1,C1H3O2,C1H3O1,C3H5O1,C3H6,S2,S2O1,H1S1,C3H8,
H3C1O1,C1H1,C2H2O1,C1H4O1,C2H4O1,H3C2O1,H1C2O1,C1N1,H2S1,AR,
C1H2O1,H1O3S1,O2S1,C1S1,N1C1O1,H2O2S1,H1N1C1O1,H1S2,H1O2S1,
C1O1S1,H1S1O1,H2S2,H2S1O1,H1C1N1,H2O1S1,C2,C2H5O1,H1S1O2,H1O1S1,
AL2O3*,SI1O2*;

.398408E01	.260000E01	.139100E05	C3H6+H1O2=C3H5+H2O2
.683463E01	.157000E01	-628.0	C3H6+O=C2H5+H1C1O1
.695956E01	.157000E01	-628.0	C3H6+O=C1H3+C2H3O1
.665849E01	.157000E01	-628.0	C3H6+O=C2H4+C1H2O1
.128100E02	.000000E00	.444500E04	C3H6+H=C3H5+H2
.122900E02	.000000E00	.390000E05	C3H6+O2=C3H5+H1O2
.344392E00	.350000E01	.568000E04	C3H6+C1H3=C3H5+C1H4
.348305E00	.350000E01	.664000E04	C3H6+C2H5=C3H5+C2H6
.116021E02	.000000E00	.117200E05	C3H6+C1H3O2=C3H6O1+C1H3O1
.129542E02	.000000E00	.000000E00	C3H5+H1O2=C3H5O1+O1H1
.115798E02	.000000E00	-.12000E04	C3H5+C1H3O2=C3H5O1+C1H3O1
.140000E02	.000000E00	.216000E05	C3H5O1=C1H2O1+C2H3
.940000E01	.000000E00	.180000E05	N1O2+H2=N1O1+H2O1
.649415E01	.200000E01	-300.0	C3H6+O1H1=C3H5+H2O1
.146599E02	.000000E00	.889000E05	C3H6=C3H5+H
.210414E02	-.12000E01	.977200E05	C3H6=C2H3+C1H3
.120212E02	.000000E00	.142410E05	C3H6+H1O2=C3H6O1+O1H1
.124997E02	.000000E00	.528000E04	C1H2+C2H4=C3H6
.166021E02	.0 E00	.845 E05	C3H8=C2H5+C1H3
14.3	.0	.8600 E05	C6H5=C4H3+C2H2
13.903	.0	.0	C6H5+H=C6H6
13.8	.0	.60000 E05	C6H6+O2=C6H5+H1O2
8.21	1.42	.1454 E04	C6H6+O1H1=C6H5+H2O1
.136990E02	.000000E00	.000000E00	C6H5+O1H1=C6H5O1+H
.134149E02	.000000E00	.612000E04	C6H5+O2=C6H5O1+O
.136990E02	.000000E00	.100000E04	C6H5+H1O2=C6H5O1+O1H1
.124771E02	.000000E00	.810000E04	C6H6+H=C6H5+H2
.822531E01	.142000E01	.145000E04	C6H6+O1H1=C6H5+H2O1
.134440E02	.000000E00	.491000E04	C6H6+O=C6H5O1+H
.136021E02	.000000E00	.340000E05	C6H6+O2=C6H5O1+O1H1
.141761E02	.000000E00	.236500E05	C1O1+H1O2=C1O2+O1H1
.147896E02	.000000E00	.300000E04	C1O1+O+M=C1O2+M
.149657E02	.000000E00	.300000E04	C1O1+O+H2=C1O2+H2
.155056E02	.000000E00	.300000E04	C1O1+O+H2O1=C1O2+H2O1
.152289E02	.000000E00	.300000E04	C1O1+O+C1O2=2C1O2
.151320E02	.000000E00	.300000E04	C1O1+O+C1H4=C1O2+C1H4

.156025E02	.000000E00	.300000E04	C1O1+O+C1H4O1=C1O2+C1H4O1
.123979E02	.000000E00	.478000E05	C1O1+O2=C1O2+O
.141931E02	.000000E00	.157600E05	H1C1O1+M=H+C1O1+M
.149091E02	.000000E00	.157600E05	H1C1O1+H2O1=H+C1O1+H2O1
.146324E02	.000000E00	.157600E05	H1C1O1+C1O2=H+C1O1+C1O2
.145355E02	.000000E00	.157600E05	H1C1O1+C1H4=H+C1O1+C1H4
.150060E02	.000000E00	.157600E05	H1C1O1+C1H4O1=H+C1O1+C1H4O1
.140000E02	.000000E00	.000000E00	H1C1O1+O1H1=C1O1+H2O1
.134771E02	.000000E00	.000000E00	H1C1O1+O=C1O1+O1H1
.134771E02	.000000E00	.000000E00	H1C1O1+O=C1O2+H
.139542E02	.000000E00	.000000E00	H1C1O1+H=C1O1+H2
.134314E02	.000000E00	.119000E04	H1C1O1+O2=C1O1+H1O2
.140792E02	.000000E00	.000000E00	H1C1O1+C1H3=C1O1+C1H4
.134771E02	.000000E00	.000000E00	H1C1O1+H1C1O1=C1H2O1+C1O1
.133424E02	.000000E00	.000000E00	2H1C1O1=H2+2C1O1
.163802E02	.000000E00	.104913E06	C1H4+M=C1H3+H+M
.166812E02	.000000E00	.104913E06	C1H4+C1O2=C1H3+H+C1O2
.169823E02	.000000E00	.104913E06	C1H4+H2O1=C1H3+H+H2O1
.163802E02	.000000E00	.104913E06	2C1H4=C1H3+H+C1H4
.129542E02	.000000E00	.246410E05	C1H4+H1O2=C1H3+H2O2
.718977E01	.183000E01	.277400E04	C1H4+O1H1=C1H3+H2O1
.885733E01	.156000E01	.848500E04	C1H4+O=C1H3+O1H1
.411394E01	.300000E01	.805000E04	C1H4+H=C1H3+H2
.126335E02	.000000E00	.100380E05	C1H4+C1H2=2C1H3
.136021E02	.000000E00	.569000E05	C1H4+O2=C1H3+H1O2
.1667 E02	.0 E00	.93200 E05	C1H3+M=C1H2+H+M
.168461E02	.0 E00	.93200 E05	C1H3+H2=C1H2+H+H2
.173860E02	.0 E00	.93200 E05	C1H3+H2O1=C1H2+H+H2O1
.171093E02	.0 E00	.93200 E05	C1H3+C1O2=C1H2+H+C1O2
.170124E02	.0 E00	.93200 E05	C1H3+C1H4=C1H2+H+C1H4
.174829E02	.0 E00	.93200 E05	C1H3+C1H4O1=C1H2+H+C1H4O1
.160000E02	.000000E00	.852400E05	C1H3+M=C1H1+H2+M
.161761E02	.000000E00	.852400E05	C1H3+H2=C1H1+H2+H2
.167160E02	.000000E00	.852400E05	C1H3+H2O1=C1H1+H2+H2O1
.164393E02	.000000E00	.852400E05	C1H3+C1O2=C1H1+H2+C1O2
.163424E02	.000000E00	.852400E05	C1H3+C1H4=C1H1+H2+C1H4
.168129E02	.000000E00	.852400E05	C1H3+C1H4O1=C1H1+H2+C1H4O1
.132553E02	.000000E00	.000000E00	C1H3+H1O2=C1H3O1+O1H1
.194216E02	-.18000E01	.806800E04	C1H3+O1H1=H3C1O1+H
.127589E02	-.23000E00	.139310E05	C1H3+O1H1=C1H3O1+H
.189494E02	-.18000E01	.806700E04	C1H3+O1H1=C1H2+H2O1
.125038E02	-.53000E00	.108100E05	C1H3+O1H1=C1H2O1+H2
.139258E02	.000000E00	.000000E00	C1H3+O=H+C1H2O1
.115315E02	.000000E00	.894000E04	C1H3+O2=C1H2O1+O1H1
.141206E02	.000000E00	.314000E05	C1H3+O2=C1H3O1+O
.126990E02	.099000E00	.106000E05	2C1H3=C2H5+H
.169643E02	-.11740E01	.636000E03	2C1H3+M=C2H6+M
.169643E02	-.11740E01	.636000E03	2C1H3+H2=C2H6+H2
.169643E02	-.11740E01	.636000E03	2C1H3+C1O1=C2H6+C1O1

.172653E02	-.11740E01	.636000E03	2C1H3+C1O2=C2H6+C1O2
.175664E02	-.11740E01	.636000E03	2C1H3+H2O1=C2H6+H2O1
.133818E02	.000000E00	.000000E00	C1H3+C1H3O1=C1H4+C1H2O1
.139294E02	.000000E00	.000000E00	C1H3+H3C1O1=C1H4+C1H2O1
.889209E01	.120000E01	.000000E00	C1H3+O2+M=C1H3O2+M
.140000E02	.000000E00	.320000E05	C1H3+C1H3=C2H4+H2
.133979E02	.000000E00	.000000E00	C1H2+O1H1=C1H2O1+H
.136812E02	.000000E00	.000000E00	C1H2+O=C1O1+H2
.138573E02	.000000E00	.000000E00	C1H2+O=C1O1+2H
.144771E02	.000000E00	.119200E05	C1H2+O=C1H1+O1H1
.134771E02	.000000E00	.000000E00	C1H2+O=H1C1O1+H
.134942E02	.000000E00	-.13400E04	C1H2+H=C1H1+H2
.118388E02	.000000E00	.500000E03	C1H2+O2=C1O2+H2
.122041E02	.000000E00	.100000E04	C1H2+O2=C1O2+2H
.102787E02	.000000E00	-.10000E04	C1H2+O2=C1O1+H2O1
.136990E02	.000000E00	.900000E04	C1H2+O2=C1H2O1+O
.607918E01	.210000E01	.157000E04	C2H2+O=C1H2+C1O1
.110414E02	.000000E00	.100000E04	C1H2+C1O2=C1H2O1+C1O1
.151761E02	.000000E00	.119500E05	2C1H2=C2H2+H2
.143010E02	.000000E00	.110000E05	2C1H2=C2H2+2H
.143802E02	.000000E00	.994000E04	2C1H2=C1H3+C1H1
.133010E02	.000000E00	.000000E00	2C1H2=C2H3+H
.136021E02	.000000E00	.000000E00	C1H2+C1H3=C2H4+H
.136021E02	.000000E00	.000000E00	C1H2+C1H1=C2H2+H
.122095E02	.670000E00	.468000E05	C1H2+C=2C1H1
.142041E02	.000000E00	.640000E05	C1H2+M=C+H2+M
.157482E02	.000000E00	.896000E05	C1H2+M=C1H1+H+M
.134774E02	.000000E00	.000000E00	C1H1+O1H1=H1C1O1+H
.131818E02	.000000E00	.473000E04	C1H1+O=C+O1H1
.118921E02	.670000E00	.393000E05	H2O1+C=C1H1+O1H1
.136902E02	.000000E00	.000000E00	C1H1+O2=H1C1O1+O
.136902E02	.000000E00	.000000E00	C1H1+O2=C1O1+O1H1
.145911E02	-.40000E00	.000000E00	C1H1+C1H4=C2H4+H
.134771E02	.000000E00	.000000E00	C1H1+C1H3=C2H3+H
.705308E01	.200000E01	.300000E04	C1H2+O1H1=C1H1+H2O1
.138976E02	.000000E00	.160000E03	C1H1+H=C+H2
.150682E02	-.75000E00	.000000E00	C1H1+H2O1=C1H2O1+H
.127558E02	.000000E00	-.76000E03	C1H1+H2O1=H3C1O1
.140000E02	.000000E00	-.51500E03	C1H1+C1H2O1=C2H2O1+H
.137324E02	.000000E00	.135000E05	C1H3O1+M=C1H2O1+H+M
.141303E02	.000000E00	.135000E05	C1H3O1+H2=C1H2O1+H+H2
.144484E02	.000000E00	.135000E05	C1H3O1+H2O1=C1H2O1+H+H2O1
.141717E02	.000000E00	.135000E05	C1H3O1+C1O2=C1H2O1+H+C1O2
.140748E02	.000000E00	.135000E05	C1H3O1+C1H4=C1H2O1+H+C1H4
.145453E02	.000000E00	.135000E05	C1H3O1+C1H4O1=C1H2O1+H+C1H4O1
.114771E02	.000000E00	.000000E00	C1H3O1+H1O2=C1H2O1+H2O2
.132553E02	.000000E00	.000000E00	C1H3O1+O1H1=C1H2O1+H2O1
.122553E02	.000000E00	.000000E00	C1H3O1+O=C1H2O1+O1H1
.122553E02	.000000E00	.000000E00	C1H3O1+H=C1H2O1+H2

.103424E02	.000000E00	.175000E04	C1H3O1+O2=C1H2O1+H1O2
.110000E02	.000000E00	.298000E04	C1H3O1+C1H2O1=C1H4O1+H1C1O1
.139542E02	.000000E00	.000000E00	C1H3O1+H1C1O1=C1H4O1+C1O1
.133820E02	.000000E00	.000000E00	C1H3O1+C2H5=C1H2O1+C2H6
.133820E02	.000000E00	.000000E00	C1H3O1+C2H3=C1H2O1+C2H4
.110792E02	.000000E00	.675000E04	C1H3O1+C2H4=C1H2O1+C2H5
.653148E01	.160000E01	.000000E00	C1H3O1+H=H3C1O1+H
.356990E02	-.55400E01	.966800E05	C1H2O1+M=H1C1O1+H+M
.360414E02	-.55400E01	.966800E05	C1H2O1+M=C1O1+H2+M
.461384E01	.250000E01	.102100E05	C1H2O1+H1O2=H1C1O1+H2O2
.953567E01	.118000E01	-.44700E03	C1H2O1+O1H1=H1C1O1+H2O1
.114780E02	.000000E00	.320000E05	H2C1O1+O2=H1C1O1+H1O2
.137782E02	.000000E00	.406500E05	C1H2O1+O2=H1C1O1+H1O2
.116128E02	.570000E00	.276000E04	C1H2O1+O=H1C1O1+O1H1
.1378 E02	.0 E00	.0 E00	C1H2+H2C1O1=C1H4+C1O1
.11478 E02	.0 E00	.10000 E05	C1H3+O2=H2C1O1+O1H1
.122041E02	.000000E00	.699424E03	C1H2+N1O1=N+H2C1O1
.13271 E02	.0 E00	.0 E00	C1H3+O=H2C1O1+H
.1378 E02	.0 E00	.45000 E04	C1H3+H2C1O1=C1H4+H1C1O1
.1278 E02	.0 E00	.2500 E04	C1H2+H2O1=H2C1O1+H2
.1278 E02	.0 E00	.4500 E04	H2C1O1+H1C1O1=C1H3+C1O2
.16698 E02	.0 E00	.72000 E05	H2C1O1+M=H1C1O1+H+M
.14557 E02	.0 E00	.1500 E04	H2C1O1+O1H1=H1C1O1+H2O1
.1378 E02	.0 E00	.1500 E04	H+H2C1O1=H2+H1C1O1
.14926 E02	.0 E00	.55000 E04	O+H2C1O1=O1H1+H1C1O1
.120000E02	.000000E00	.000000E00	C1H3+O1H1=H2C1O1+H2
.810037E01	.162000E01	.216600E04	C1H2O1+H=H1C1O1+H2
.209469E02	-.12280 E01	.102210E06	C2H6+M=C2H5+H+M
.209469E02	-.12280 E01	.102210E06	C2H6+H2=C2H5+H+H2
.209469E02	-.12280 E01	.102210E06	C2H6+C1H4=C2H5+H+C1H4
.216459E02	-.12280 E01	.102210E06	C2H6+H2O1=C2H5+H+H2O1
.209469E02	-.12280 E01	.102210E06	C2H6+C1O2=C2H5+H+C1O2
.212479E02	-.12280 E01	.102210E06	2C2H6=C2H5+H+C2H6
.131239E02	.000000E00	.205350E05	C2H6+H1O2=C2H5+H2O2
.685733E01	.200000E01	.870000E03	C2H6+O1H1=C2H5+H2O1
.900000E01	.150000E01	.580000E04	C2H6+O=C2H5+O1H1
.914613E01	.150000E01	.740000E04	C2H6+H=C2H5+H2
.473239E01	.000000E00	.116300E05	C2H6+H=C1H3+C1H4
.137782E02	.000000E00	.520000E05	C2H6+O2=C2H5+H1O2
.1474 E02	.0 E00	.21500 E05	C2H6+C1H3=C1H4+C2H5
.128129E02	.000000E00	.791100E04	C2H6+C1H2=C1H3+C2H5
.467210E01	.272000E01	.182350E05	C2H6+H1C1O1=C1H2O1+C2H5
.100453E02	.103700E01	.367670E05	C2H5+M=C2H4+H+M
.100453E02	.103700E01	.367670E05	C2H5+H2=C2H4+H+H2
.100453E02	.103700E01	.367670E05	C2H5+C1O1=C2H4+H+C1O1
.103463E02	.103700E01	.367670E05	C2H5+C1O2=C2H4+H+C1O2
.106474E02	.103700E01	.367670E05	C2H5+H2O1=C2H4+H+H2O1
.100453E02	.103700E01	.367670E05	C2H5+C1H4=C2H4+H+C1H4
.139138E02	.000000E00	.398800E05	C2H5+C2H6=C2H4+H+C2H6

.122553E02	.000000E00	.000000E00	C2H5+H1O2=C2H4+H2O2
.133818E02	.000000E00	.000000E00	C2H5+O1H1=C2H4+H2O1
.136274E02	.000000E00	.000000E00	C2H5+O=C1H2O1+C1H3
.136990E02	.000000E00	.000000E00	C2H5+O=C2H4O1+H
.135391E02	.000000E00	.000000E00	C2H5+O=C2H4+O1H1
.1227 E02	.0 E00	.0 E00	C2H5+H=C2H4+H2
.194082E02	-.27700E01	.198000E04	C2H5+O2=C2H4+H1O2
.120414E02	.000000E00	.000000E00	C2H5+C1H3=C2H4+C1H4
.121461E02	.000000E00	.000000E00	2C2H5=C2H4+C2H6
.134771E02	.000000E00	.000000E00	C2H5+H1O2=C2H5O1+O1H1
.165441E02	.000000E00	.715300E05	C2H4+M=C2H2+H2+M
.167202E02	.000000E00	.715300E05	C2H4+H2=C2H2+H2+H2
.172601E02	.000000E00	.715300E05	C2H4+H2O1=C2H2+H2+H2O1
.169834E02	.000000E00	.715300E05	C2H4+C1O2=C2H2+H2+C1O2
.168865E02	.000000E00	.715300E05	C2H4+C1H4=C2H2+H2+C1H4
.173570E02	.000000E00	.715300E05	C2H4+C1H4O1=C2H2+H2+C1H4O1
.174150E02	.000000E00	.965700E05	C2H4+M=C2H3+H+M
.175911E02	.000000E00	.965700E05	C2H4+H2=C2H3+H+H2
.181310E02	.000000E00	.965700E05	C2H4+H2O1=C2H3+H+H2O1
.178543E02	.000000E00	.965700E05	C2H4+C1O2=C2H3+H+C1O2
.177574E02	.000000E00	.965700E05	C2H4+C1H4=C2H3+H+C1H4
.182279E02	.000000E00	.965700E05	C2H4+C1H4O1=C2H3+H+C1H4O1
.574273E01	.231000E01	.290000E04	C2H4+O1H1=C2H3+H2O1
.690849E01	.188000E01	.180000E03	C2H4+O=C1H3+H1C1O1
.765225E01	.212000E01	.133660E05	C2H4+H=C2H3+H2
.136021E02	.000000E00	.615000E05	C2H4+O2=C2H3+H1O2
.142695E02	.000000E00	.642000E05	2C2H4=C2H5+C2H3
.126232E02	.000000E00	.111000E05	C2H4+C1H3=C2H3+C1H4
.667210E01	.188000E01	.180000E03	C2H4+O=H3C2O1+H
.447712E01	.188000E01	.180000E03	C2H4+O=C1H2O1+C1H2
.582607E01	.188000E01	.180000E03	C2H4+O=C2H2O1+H2
.717898E01	.191000E01	.379000E04	C2H4+O=C2H3+O1H1
.123010E02	.000000E00	.960000E03	C2H4+O1H1=C1H2O1+C1H3
.1300 E02	.0 E00	.0 E00	C2H4+O1H1=C1H3+H2C1O1
.130492E02	.000000E00	.304000E05	C2H4+H1O2=C2H3+H2O2
.110000E02	.000000E00	.100000E05	C2H4+C1H3O1=C2H3+C1H4O1
.143222E02	.000000E00	.397400E05	C2H3+M=C2H2+H+M
.143222E02	.000000E00	.397400E05	C2H3+H2=C2H2+H+H2
.143222E02	.000000E00	.397400E05	C2H3+C1O1=C2H2+H+C1O1
.146232E02	.000000E00	.397400E05	C2H3+C1O2=C2H2+H+C1O2
.149243E02	.000000E00	.397400E05	C2H3+H2O1=C2H2+H+H2O1
.143222E02	.000000E00	.397400E05	C2H3+C1H4=C2H2+H+C1H4
.146232E02	.000000E00	.397400E05	C2H3+C2H6=C2H2+H+C2H6
.134771E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+O1H1=C2H2+H2O1
.130792E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+H=C2H2+H2
.130000E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+O=C1H3+C1O1
.292304E02	-.53120E01	.650000E04	C2H3+O2=C1H2O1+H1C1O1
.136990E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+C1H1=C1H2+C2H2
.133979E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+C1H3=C2H2+C1H4

.134771E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+C2H1=2C2H2
.139559E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+H1C1O1=C2H4+C1O1
.373399E01	.281000E01	.586200E04	C2H3+C1H2O1=C2H4+H1C1O1
.131614E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+C2H3=C2H2+C2H4
.130000E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+O=C2H2+O1H1
.130000E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+O=C1H2+H1C1O1
.130000E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+O=C2H2O1+H
.134771E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+O1H1=C2H4O1
.157152E02	-.12600E01	.331000E04	C2H3+O2=C2H2+H1O2
.145441E02	-.61000E00	.526000E04	C2H3+O2=H3C2O1+O
.134771E02	.000000E00	.000000E00	C2H3+C1H2=C2H2+C1H3
.323753E02	-.52800E01	.130688E06	C2H2=C2H1+H
.830103E01	.150000E01	.301000E05	C2H2+O2=H1C2O1+O1H1
.130792E02	.000000E00	.745200E05	C2H2+O2=C2H1+H1O2
.752956E01	.200000E01	.140000E05	C2H2+O1H1=C2H1+H2O1
.130414E02	.000000E00	.717000E04	C2H2+O1H1=C2H2O1+H
.669897E01	.210000E01	.157000E04	C2H2+O=H1C2O1+H
.112553E02	.000000E00	.172900E05	C2H2+C1H3=C2H1+C1H4
.144771E02	.000000E00	.250000E05	C2H2+O=C2H1+O1H1
.978533E01	.000000E00	.795000E04	C2H2+H1O2=C2H2O1+O1H1
.133010E02	.000000E00	.000000E00	C2H1+O1H1=H1C2O1+H
.760206E01	.200000E01	.800000E04	C2H1+O1H1=C2+H2O1
.131614E02	.000000E00	.460000E03	C2H1+O=C1O1+C1H1
.129542E02	.000000E00	.000000E00	C2H1+O2=H1C1O1+C1O1
.129542E02	.000000E00	.000000E00	C2H1+O2=2C1O1+H
.117782E02	.000000E00	.000000E00	C2H1+O2=H1C2O1+O
.166200E02	.000000E00	.107000E06	C2H2+M=H+C2H1+M
.776000E01	.320000E01	.500000E03	C2H2+H=H2+C2H1
.1274 E02	.0 E00	.2392 E04	C2H2+H=C2H3
.1300 E02	.0 E00	.43000 E05	2C2H2=H+C4H3
.126000E02	.000000E00	.280000E05	C2H2+O2=2H1C1O1
.940000E01	.000000E00	.180000E05	N1O2+H2=N1O1+H2O1
.162000E02	.000000E00	.650000E05	N1O2+M=N1O1+O+M
.125500E02	.000000E00	.000000E00	N+N1O2=2N1O1
.124300E02	.000000E00	.000000E00	N+N1O2=N2+O2
.165000E02	.000000E00	.000000E00	N+O+M=M+N1O1
.121959E02	.000000E00	.179426E05	C1H1+N2=H1C1N1+N
.140792E02	.000000E00	.000000E00	C1H1+N1O1=H1C1N1+O
.129556E02	.000000E00	.107298E05	H1C1N1+O1H1=C1N1+H2O1
.428490E01	.287000E01	.162934E04	C1N1+H2=H1C1N1+H
.614147E01	.210000E01	.611000E04	H1C1N1+O=C1N1+O1H1
.137795E02	.000000E00	.000000E00	C1N1+O1H1=N1C1O1+H
.113010E02	.000000E00	.000000E00	H1C1N1+O1H1=H1N1C1O1+H
.137193E02	.000000E00	.000000E00	N1C1O1+H=N1H1+C1O1
.130000E02	.000000E00	.000000E00	H1N1C1O1+H=N1H2+C1O1
.133344E02	-.23000E00	.000000E00	N1H1+N1O1=N2+O1H1
.127795E02	.000000E00	.000000E00	N1H2+H=N1H1+H2
.130086E02	.000000E00	.000000E00	N1H1+H=N+H2
.134771E02	.000000E00	.000000E00	C1H1+N1O1=N+H1C1O1

.119638E02	.500000E00	.000000E00	N1H2+O=N1H1+O1H1
.144624E02	-.690000E00	.759034E03	C1H2+N1O1=H1C1N1+O1H1
.117993E02	.500000E00	.000000E00	N1H1+N=N2+H
.115563E02	.550000E00	.189979E04	2N1H1=N2+H2
.136830E02	.000000E00	.000000E00	N1H1+O1H1=N1O1+H2
.614147E01	.210000E01	.611002E04	H1C1N1+O=N1C1O1+H
.614147E01	.210000E01	.611002E04	H1C1N1+O=N1H1+C1O1
.220000E01	.256000E01	.899900E04	H1C1N1+O1H1=N1H2+C1O1
.136253E02	.000000E00	.000000E00	N1C1O1+O=N1O1+C1O1
.137558E02	.000000E00	.000000E00	C1H1+O=C1O1+H
.123010E02	.000000E00	.595795E04	N2O1+N1H1=H1N1O1+N2
.173075E02	-.170000E01	.000000E00	N1O2+N1H2=N2O1+H2O1
.123200E02	.000000E00	-.477000E03	N1O1+H1O2=N1O2+O1H1
.121789E02	-.390000E00	.360977E05	N1H2+O2=H1N1O1+O1H1
.1078 E02	.0 E00	.0 E00	C1H2+O2=H1C1O1+O1H1
.134 00E02	.000000E00	.250000E05	2N1O2=2N1O1+O2
.130000E02	.000000E00	.337000E05	N1O1+N1H2=N2O1+H2
.128451E02	.000000E00	.000000E00	N1H2+O=N1H1+O1H1
.116493E02	.720000E00	.655000E03	H1N1O1+H=N1O1+H2
.118300E02	.000000E00	.000000E00	N+N1O2=N2+2O
.130000E02	.000000E00	.750000E04	N+O2=N1O1+O
.122800E02	.000000E00	.292600E05	N1O2+C1O1=N1O1+C1O2
.112800E02	.000000E00	.340000E04	N+C1O2=N1O1+C1O1
.134400E02	.000000E00	.500000E03	N+N1O1=N2+O
.132000E02	.000000E00	.116000E04	O+N1O2=O2+N1O1
.141000E02	.000000E00	.756000E05	2N1O1=N2+O2
.160400E02	-.500000E00	.000000E00	2N+M=N2+M
.148000E02	.000000E00	.738600E05	O2+H2O1=H1O2+O1H1
.12403 E02	.0 E0	.39000 E05	O2+H2=2O1H1
.13382 E02	.0 E0	.5200 E04	H2+O1H1=H2O1+H
.12397 E02	.0 E0	.7700 E04	O+H2=O1H1+H
.143 E02	.0 E0	.16700 E05	H+O2=O1H1+O
.13159 E02	.0 E0	.0 E00	2O1H1=H2O1+O
.15559 E02	.0	.0	2H+M=H2+M
.15258 E02	.0	.0	2O+M=O2+M
.16559 E02	.0	.0	H+M+O1H1=H2O1+M
.161615E02	.0	.0	O+H+M=O1H1+M
.13311 E02	.0 E00	.7800 E04	C1H4+O=C1H2+H2O1
.124610E02	.000000E00	.570000E04	C1O1+O1H1=C1O2+H
.130000E02	.000000E00	.000000E00	C1H2+C1H4=2C1H3
.1486 E02	.0 E00	.15100 E05	H+C1H3=H2+C1H2
.123 E02	.0 E00	.0 E00	C1H3+C1H3=C2H6
.133000E02	.0 E00	.888200E04	N1H3+O=N1H2+O1H1
.148000E02	-.500000E00	.000000E00	N1H2+O=H1N1O1+H
.118000E02	.500000E00	.794800E04	N1H1+O=N+O1H1
.118000E02	.500000E00	.000000E00	N1H1+O=N1O1+H
.117000E02	.500000E00	.198700E04	H1N1O1+O=N1O1+O1H1
.137600E02	.000000E00	.805700E04	N1H3+O1H1=N1H2+H2O1
.117000E02	.500000E00	.198700E04	N1H2+O1H1=N1H1+H2O1

.117000E02	.500000E00	.198700E04	$N1H1+O1H1=N+H2O1$
.120000E02	.500000E00	.198700E04	$N1H1+O1H1=H1N1O1+H$
.118000E02	.000000E00	.993500E04	$N2O1+O1H1=N2+H1O2$
.121000E02	.500000E00	.198700E04	$H1N1O1+O1H1=N1O1+H2O1$
.124000E02	.000000E00	.238440E05	$N1H3+H1O2=N1H2+H2O2$
.130000E02	.000000E00	.198700E04	$N1H2+H1O2=N1H3+O2$
.130000E02	.000000E00	.198700E04	$N1H2+H1O2=N1H1+H2O2$
.130000E02	.000000E00	.198700E04	$N1H1+H1O2=H1N1O1+O1H1$
.130000E02	.000000E00	.198700E04	$N+H1O2=N1O1+O1H1$
.130000E02	.000000E00	.198700E04	$N+H1O2=N1H1+O2$
.113000E02	.000000E00	.198700E04	$N1O1+H1O2=H1N1O1+O2$
.115000E02	.500000E00	.198700E04	$H1N1O1+H1O2=N1O1+H2O2$
.144200E02	.000000E00	.504100E05	$N1O1+H=N+O1H1$
.145400E02	.000000E00	.147000E04	$N1O2+H=N1O1+O1H1$
.138800E02	.000000E00	.151010E05	$N2O1+H=N2+O1H1$
.130000E02	.000000E00	.198700E04	$H1N1O1+N=N1O1+N1H1$
.120300E02	.000000E00	.457000E03	$N1O1+N1H1=N2O1+H$
.198000E02	-.25000E01	.188800E04	$N1O1+N1H2=N2+H2O1$
.110000E02	.500000E00	.397400E04	$N1O2+N1H1=H1N1O1+N1O1$
.140000E02	.000000E00	.496750E05	$N1H2+O2=N1H1+H1O2$
.117000E02	.500000E00	.994000E03	$N1H2+H1N1O1=N1H3+N1O1$
.130000E02	.000000E00	.119220E05	$N1H1+O2=H1N1O1+O$
.163000E02	.000000E00	.486820E05	$H1N1O1+M=H+N1O1+M$
.164000E02	.000000E00	.937860E05	$N1H3+M=N1H2+H+M$
.148000E02	.000000E00	.933890E05	$N1H3+M=N1H1+H2+M$
.235000E02	-.20000E01	.914020E05	$N1H2+M=N1H1+H+M$
.215000E02	-.20000E01	.834540E05	$N1H1+M=N+H+M$
.141000E02	.000000E00	.214990E05	$N1H3+H=N1H2+H2$
.143010E02	.000000E00	.766000E05	$H2S1+M=H1S1+H+M$
.130790E02	.000000E00	.171000E04	$H2S1+H=H1S1+H2$
.126330E02	.000000E00	.332200E04	$H2S1+O=H1S1+O1H1$
.131460E02	.000000E00	.866000E03	$H2S1+O1H1=H1S1+H2O1$
.140000E02	.000000E00	.143000E04	$2H1S1=H2S1+S$
.147070E02	.000000E00	.210000E02	$H1S1+H=H2+S$
.145440E02	.000000E00	.642000E03	$H1S1+O=S1O1+H$
.117990E02	.500000E00	.806000E04	$H1S1+O=S+O1H1$
.131460E02	.000000E00	.478000E03	$H1S1+S=S2+H$
.117990E02	.500000E00	.000000E00	$S+O2=S1O1+O$
.138570E02	.000000E00	.642000E03	$S+O1H1=S1O1+H$
.117990E02	.500000E00	.000000E00	$S2+O=S1O1+S$
.180000E02	-.10000E01	.000000E00	$2S+M=S2+M$
.112550E02	.000000E00	.560000E04	$S1O1+O2=S1O2+O$
.132550E02	.000000E00	.000000E00	$S1O1+O1H1=S1O2+H$
.220790E02	-.18000E01	.000000E00	$S1O1+O+M=S1O2+M$
.220790E02	-.18000E01	.000000E00	$S1O1+S+M=S2O1+M$
.132550E02	.000000E00	.000000E00	$S2+O1H1=S2O1+H$
.115180E02	.000000E00	.225000E04	$S1O1+S1O1=S1O2+S$
.115180E02	.000000E00	.225000E04	$S1O1+S2=S2O1+S$
.242041E02	-.26130E01	.448414E05	$H2S1+M=H2+S+M$

.251583E02	-.26130E01	.448414E05	H2S1+S1O2=H2+S+S1O2
.251583E02	-.26130E01	.448414E05	H2S1+H2O1=H2+S+H2O1
.133010E02	.000000E00	.740000E04	H2S1+S=H1S2+H
.130000E02	.000000E00	.000000E00	H1S1+O1H1=H2O1+S
.120000E02	.000000E00	.000000E00	2H1S1=S2+H2
.160000E02	.000000E00	.000000E00	S2+H+M=H1S2+M
.707918E01	.210000E01	.700000E03	H1S2+H=S2+H2
.787506E01	.175000E01	.290000E04	H1S2+O=S2+O1H1
.124314E02	.000000E00	.000000E00	H1S2+O1H1=S2+H2O1
.133010E02	.000000E00	.740000E04	H1S2+S=S2+H1S1
.539794E01	.292000E01	.503000E05	S1O3+H=H1O2S1+O
.123010E02	.000000E00	.200000E05	S1O3+O=S1O2+O2
.120000E02	.000000E00	.503271E04	S1O3+S1O1=2S1O2
.135051E02	.000000E00	.000000E00	S1O1+O+M=S1O2+M
.144593E02	.000000E00	.000000E00	S1O1+O+S1O2=2S1O2
.144593E02	.000000E00	.000000E00	S1O1+O+H2O1=S1O2+H2O1
.109638E02	.000000E00	.238400E04	S1O2+O+M=S1O3+M
.147781E02	.000000E00	.239980E05	S+C1H4=H1S1+C1H3
.112553E02	.000000E00	.233870E04	H2S1+C1H3=C1H4+H1S1
.140792E02	.000000E00	.884215E04	C+H2S1=C1H1+H1S1
.132855E02	.000000E00	.462772E04	C1O1S1+O=C1O1+S1O1
.142111E02	.000000E00	.151000E04	C1S1+O=C1O1+S
.141553E02	.000000E00	.610009E05	C1O1S1+M=C1O1+S+M
.136989E02	.000000E00	.109890E05	C1O1S1+O=C1O2+S
.120000E02	.000000E00	.100000E05	H1S1+O2=S1O1+O1H1
.130000E02	.000000E00	.000000E00	C1H1+S1O1=C1O1+H1S1
.117093E02	.000000E00	.000000E00	S1O3+S=S1O1+S1O2
.130000E02	.000000E00	.000000E00	S+N1H1=H1S1+N
.134789E02	.000000E00	.000000E00	N1H1+S1O1=N1O1+H1S1
.119180E02	.000000E00	.238400E04	2S1O2+O=S1O3+S1O2
.119180E02	.000000E00	.238400E04	S1O2+O+H2O1=S1O3+H2O1
.128573E02	.000000E00	.715000E03	S1O2+O1H1+M=H1O3S1+M
.138115E02	.000000E00	.715000E03	2S1O2+O1H1=H1O3S1+S1O2
.138115E02	.000000E00	.715000E03	S1O2+O1H1+H2O1=H1O3S1+H2O1
.859106E01	.189000E01	.760000E05	S1O2+O1H1=H1O2S1+O
.269020E01	.269000E01	.238500E05	S1O2+O1H1=S1O3+H
.124314E02	.000000E00	.483000E05	S1O2+C1O1=S1O1+C1O2
.141139E02	.000000E00	.360000E04	O2S1+M=S1O2+M
.124150E02	.000000E00	.243000E04	O2S1+S1O2=S1O3+S1O1
.146021E02	.000000E00	.107000E06	S1O1+M=S+O+M
.122041E02	.500000E00	-.40000E03	S1O1+O1H1+M=H1O2S1+M
.131583E02	.500000E00	-.40000E03	S1O1+O1H1+S1O2=H1O2S1+S1O2
.131583E02	.500000E00	-.40000E03	S1O1+O1H1+H2O1=H1O2S1+H2O1
.123010E02	.000000E00	.400000E04	2S1O1=S1O2+S
.286902E02	-.66600E01	.717000E05	H2S1O1=H2S1+O
.102304E02	.800000E00	.469329E05	H1O2S1+M=S1O2+H+M
.111846E02	.800000E00	.469329E05	H1O2S1+S1O2=S1O2+H+S1O2
.111846E02	.800000E00	.469329E05	H1O2S1+H2O1=S1O2+H+H2O1
.129259E02	.000000E00	.000000E00	S1O1+N1O2=S1O2+N1O1

.136187E02	.000000E00	.000000E00	C+S1O2=C1O1+S1O1
.203979E02	-.31400E01	.920000E03	H1S1O1+H=H2O1S1
.196902E02	-.18600E01	.155999E04	H1S1O1+H=H1S1+O1H1
.920412E01	.137000E01	-.33999E03	H1S1O1+H=H2O1+S
.172553E02	-.24700E01	.499930E02	H1S1O1+H=H2S1O1
.604139E01	.103000E01	.104000E05	H1S1O1+H=H2S1+O
.130000E02	.000000E00	.000000E00	H1S1O1+H=S1O1+H2
.190414E02	-.17300E01	-.50000E02	H1S1O1+O+M=H1S1O2+M
.146532E02	-.40000E00	.000000E00	H1S1O1+O=S1O2+H
.198388E02	-.16100E01	.159000E04	H1S1O1+O+M=H1O2S1+M
.868124E01	.102000E01	.534000E04	H1S1O1+O=H1O1S1+O
.131461E02	.150000E00	.300000E03	H1S1O1+O=O1H1+S1O1
.287160E02	-.54400E01	.317000E04	H1S1O1+O1H1=H2O2S1
.772427E01	.157000E01	.375000E04	H1S1O1+O1H1=H1O2S1+H
.923045E01	.103000E01	.470005E03	H1S1O1+O1H1=S1O1+H2O1
.120000E02	.000000E00	.100000E05	H1S1O1+O2=S1O2+O1H1
.303979E02	-.48000E01	.119000E06	H1O2S1+M=H1O1S1+O+M
.120000E02	.000000E00	.000000E00	H1S1+H1O2=H1S1O1+O1H1
.132787E02	.000000E00	.179250E05	H1S1+O2=H1S1O1+O
.156990E02	.000000E00	.000000E00	S1O1+H+M=H1S1O1+M
.127634E02	.000000E00	.000000E00	H1S1O1+N1O2=H1O2S1+N1O1
.394471E02	-.87500E01	.752000E05	H2O1S1=H1S1+O1H1
.297634E02	-.56000E01	.545000E05	H2O1S1=H2O1+S
.169912E02	-.34000E01	.865000E05	H2O1S1=H2S1+O
.900000E01	.103000E01	.500000E05	H1O2S1+M=H1S1O2+M
.995424E01	.103000E01	.500000E05	H1O2S1+S1O2=H1S1O2+S1O2
.995424E01	.103000E01	.500000E05	H1O2S1+H2O1=H1S1O2+H2O1
.134771E02	.000000E00	.000000E00	H1O2S1+H=S1O2+H2
.120000E02	.000000E00	.000000E00	H1O2S1+O1H1=S1O2+H2O1
.120000E02	.000000E00	.100000E04	H1O2S1+O2=H1O2+S1O2
.134771E02	.000000E00	.000000E00	H1S1O2+H=S1O2+H2
.130000E02	.000000E00	.000000E00	H1S1O2+O1H1=S1O2+H2O1
.130000E02	.000000E00	.000000E00	H1S1O2+O2=H1O2+S1O2
.113010E02	.900000E00	.183600E05	H1S1O2+M=S1O2+H+M
.122552E02	.900000E00	.183600E05	H1S1O2+S1O2=S1O2+H+S1O2
.122552E02	.900000E00	.183600E05	H1S1O2+H2O1=S1O2+H+H2O1
.187324E02	-.23400E01	.106300E06	H1O3S1=H1O2S1+O
.181461E02	-.29100E01	.549000E05	H1O3S1=S1O3+H
.120000E02	.000000E00	.000000E00	H1O3S1+H=S1O2+H2O1
.126990E02	.000000E00	.000000E00	H1O3S1+O=S1O3+O1H1
.120000E02	.000000E00	.000000E00	H1O3S1+O1H1=S1O3+H2O1
.118921E02	.000000E00	.656008E03	H1O3S1+O2=H1O2+S1O3
.308662E02	-.58900E01	.738000E05	H2O2S1=H1O2S1+H
.240792E02	-.35900E01	.595000E05	H2O2S1=S1O1+H2O1
.120000E02	.000000E00	.000000E00	H2O2S1+H=H1O2S1+H2
.126989E02	.000000E00	.000000E00	H2O2S1+O=H1O2S1+O1H1
.120000E02	.000000E00	.000000E00	H2O2S1+O1H1=H1O2S1+H2O1
.120000E02	.000000E00	.000000E00	H1O3S1+H=S1O3+H2
.160000E02	.000000E00	.000000E00	H1S2+H+M=H2S2+M

.707918E01	.210000E01	.700000E03	H2S2+H=H1S2+H2
.787506E01	.175000E01	.290000E04	H2S2+O=H1S2+O1H1
.124314E02	.000000E00	.000000E00	H2S2+O1H1=H1S2+H2O1
.133010E02	.000000E00	.740000E04	H2S2+S=H1S2+H1S1
.130000E02	.000000E00	.176863E05	H1S1+N1O1=S1N1+O1H1
.120000E02	.500000E00	.347725E05	N1O1+S=S1N1+O
.140000E02	.000000E00	.000000E00	H1S1+N1H1=S1N1+H2
.118100E02	.500000E00	.200687E04	S1O1+N=N1O1+S
.118000E02	.500000E00	.800761E04	H1S1+N=S1N1+H
.102570E02	.000000E00	.000000E00	S1N1+N1O1=N2+S1O1
.847712E01	.000000E00	.000000E00	S1N1+O2=S1O1+N1O1
.156094E02	-.98050E00	.000000E00	S1N1+N1O2=S+2N1O1
.117993E02	.500000E00	.000000E00	N+S1N1=N2+S
.118000E02	.500000E00	.800761E04	S1N1+O=S1O1+N
.600000E00	.000000E00	.000000E00	5O2=5C1O2
.600000E00	.000000E00	.000000E00	5O2=C1O1
.600000E00	.000000E00	.000000E00	5C1O2=C1O1
.600000E00	.000000E00	.000000E00	H2O1=H2O1
.600000E00	.000000E00	.229080E05	CA1C1O3=CA1O1+C1O2
.600000E00	.650000E00	.366000E05	CA1O1+S1O2+5O2=CA1S1O4
.600000E00	.000000E00	.000000E00	CA1S1O4=CA1O1+S1O2+5O2
.100000E00	.000000E00	.000000E00	5O2=5O2+AL2O3*
.100000E00	.000000E00	.000000E00	5O2=5O2+SI1O2*

-1000.
END

APÊNDICE B
OUTROS RESULTADOS

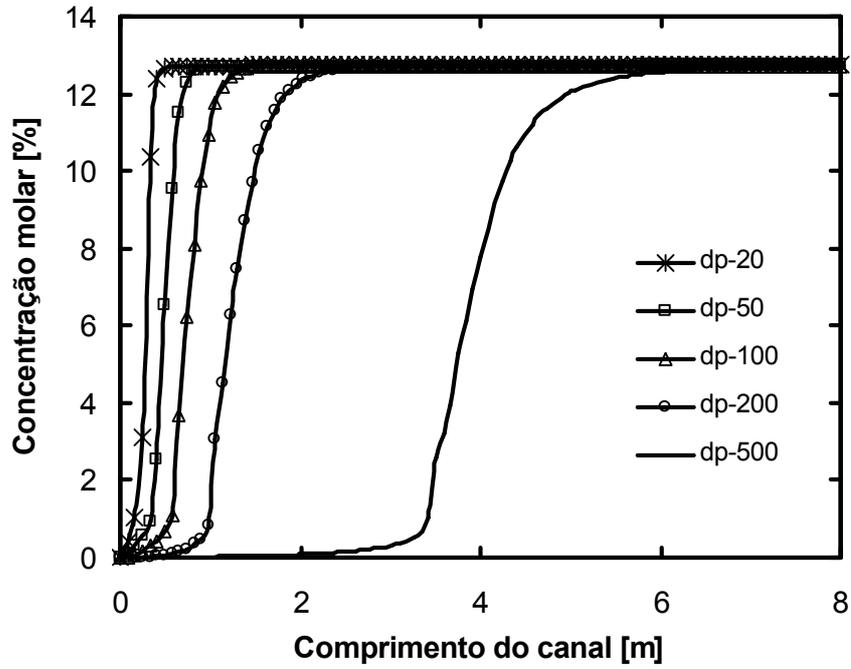


Figura B1: Concentrações molares de CO_2 ao longo do canal para vários diâmetros de partícula do carvão tipo 1.

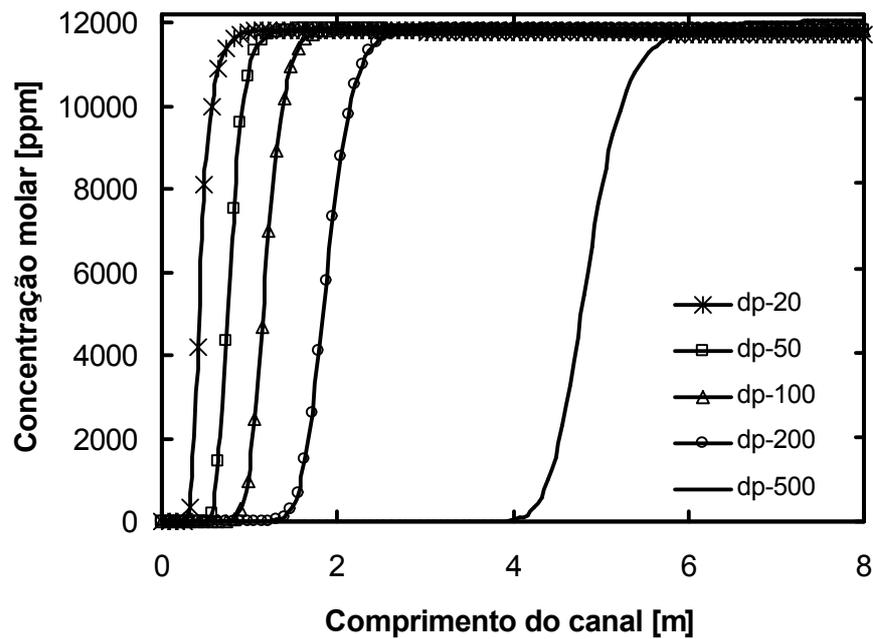


Figura B2: Evolução da concentração molar de NO ao longo do canal para vários diâmetros de partícula do carvão tipo 1.

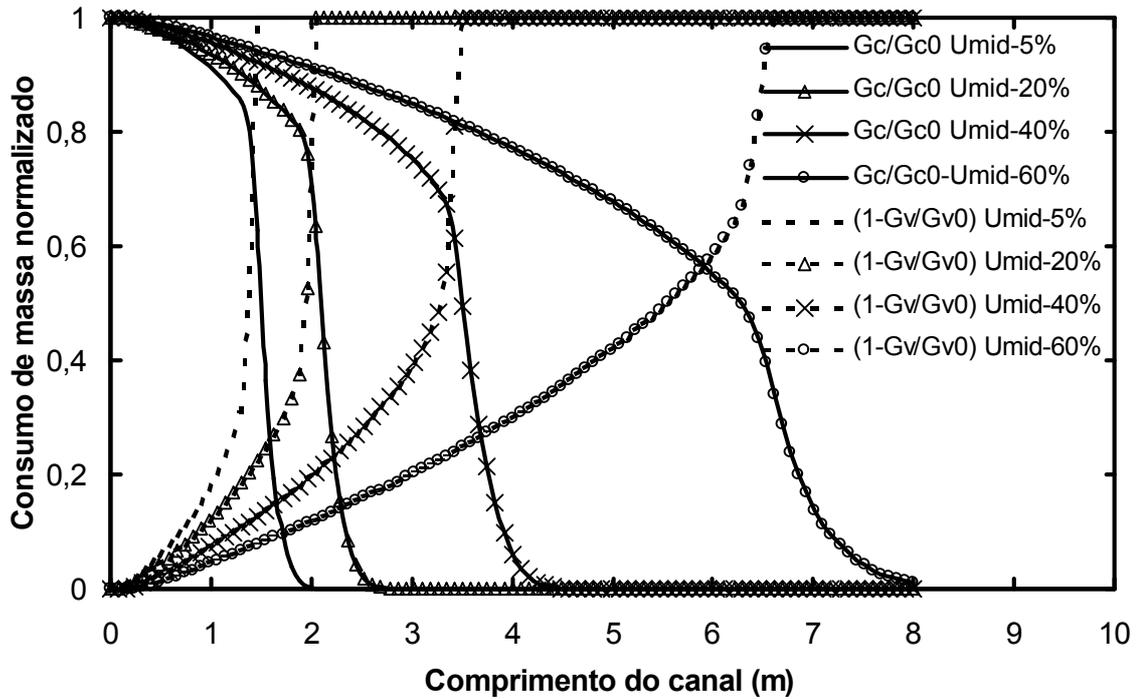


Figura B3: Consumo de massa normalizado de carbono e matéria volátil ao longo do canal para vários teores de umidade do carvão tipo 2.

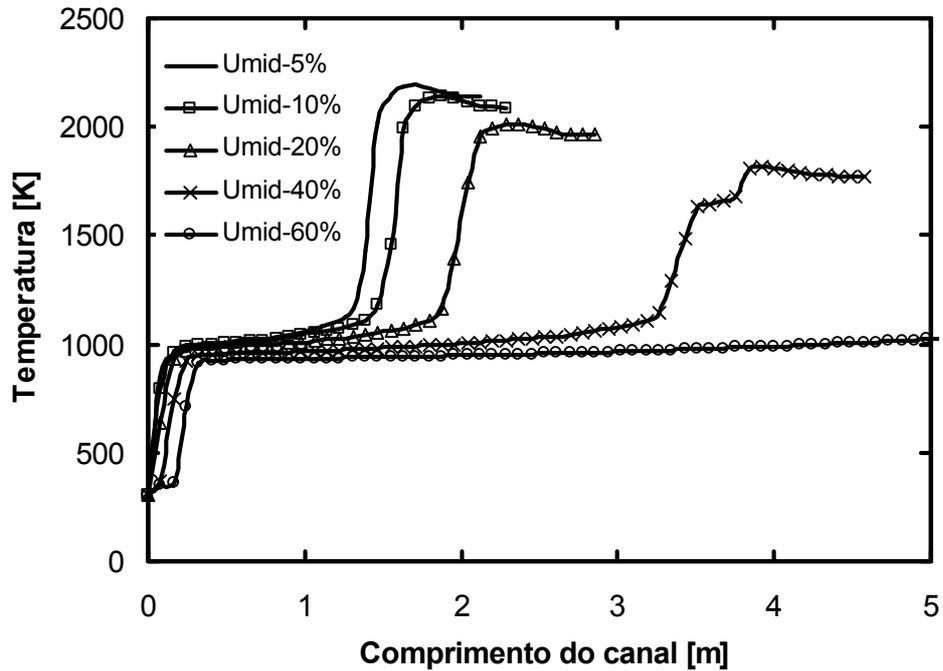


Figura B4: Evolução da temperatura da partícula de carvão ao longo do canal de acordo com o teor de umidade para o carvão de tipo 2.

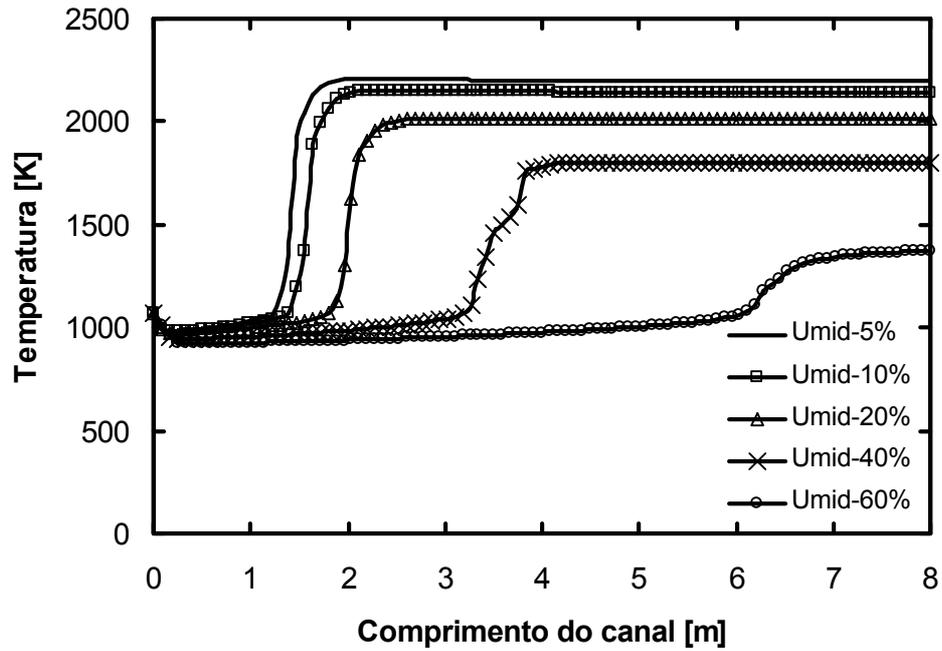


Figura B5: Evolução da temperatura do gás ao longo do canal de acordo com o teor de umidade para o carvão de tipo 2.

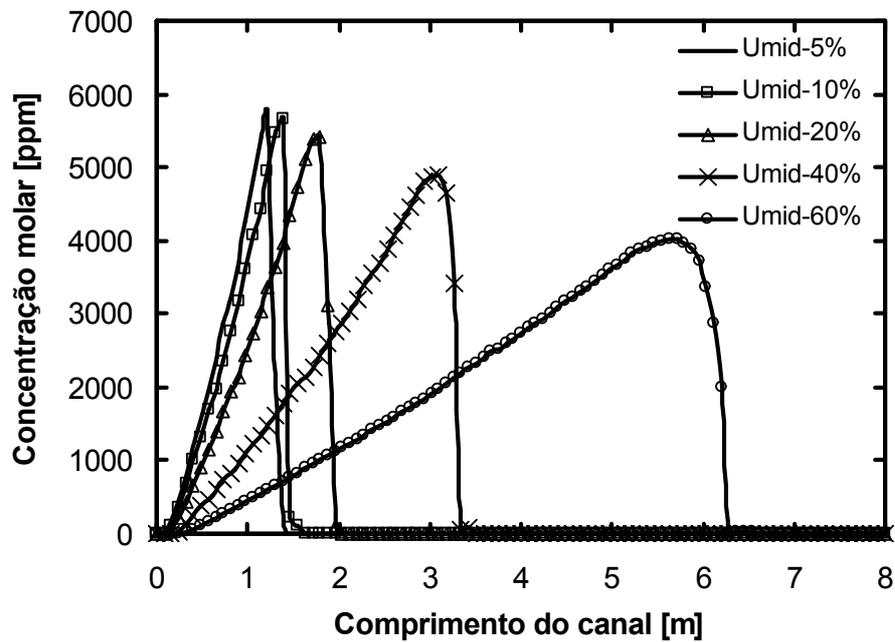


Figura B6: Evolução das concentrações molares de CH_4 ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 2.

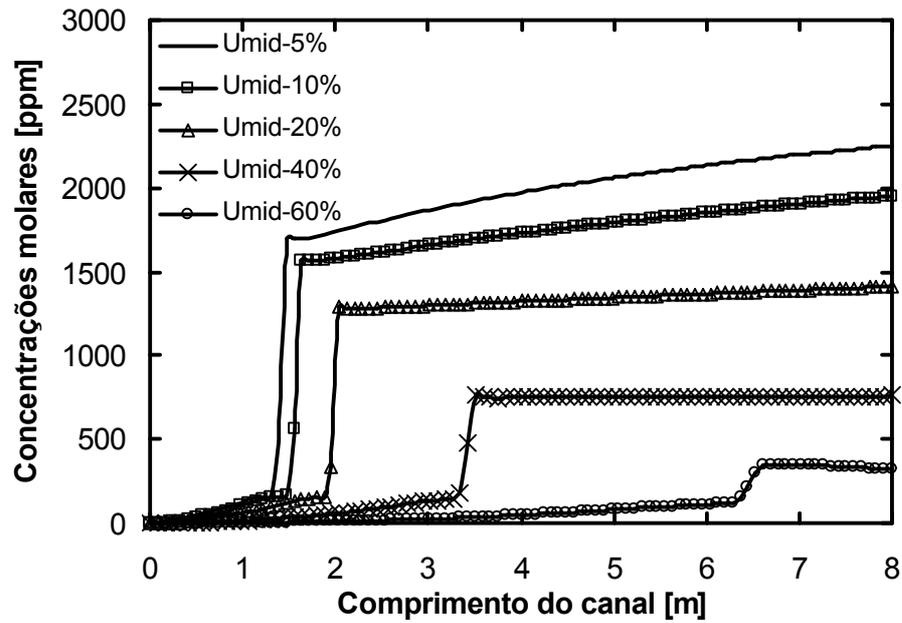


Figura B7: Evolução das concentrações molares de SO_2 ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 2.

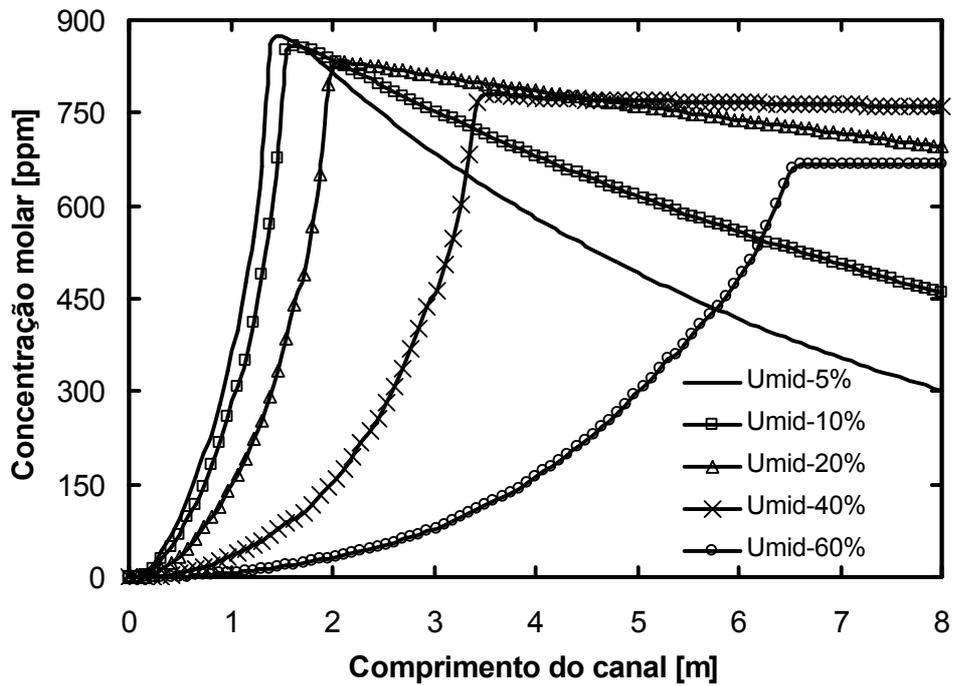


Figura B8: Evolução das concentrações molares de H_2SO ao longo do canal para vários teores de umidade e carvão do tipo 2.

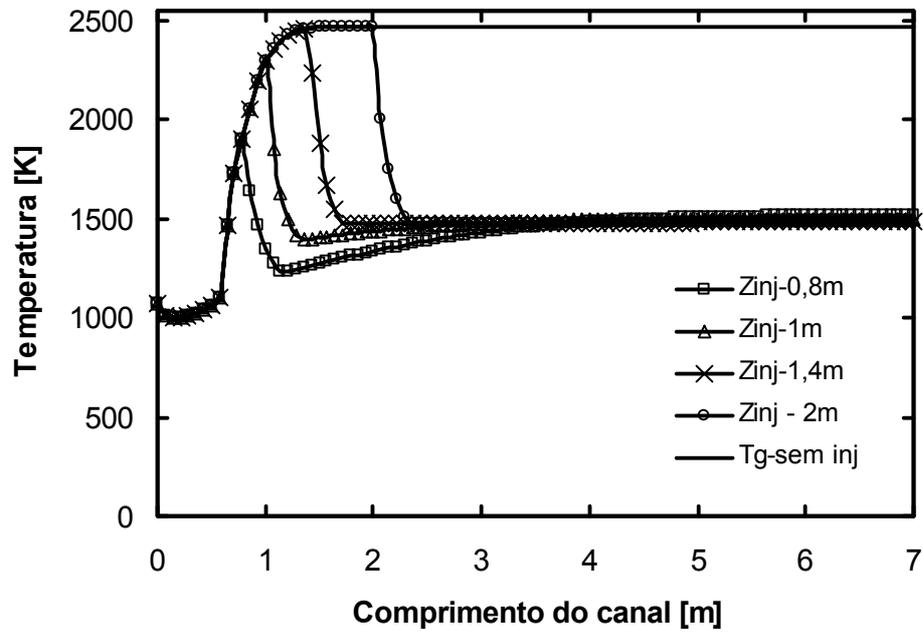


Figura B9: Evolução da temperatura do gás ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão do tipo 1.

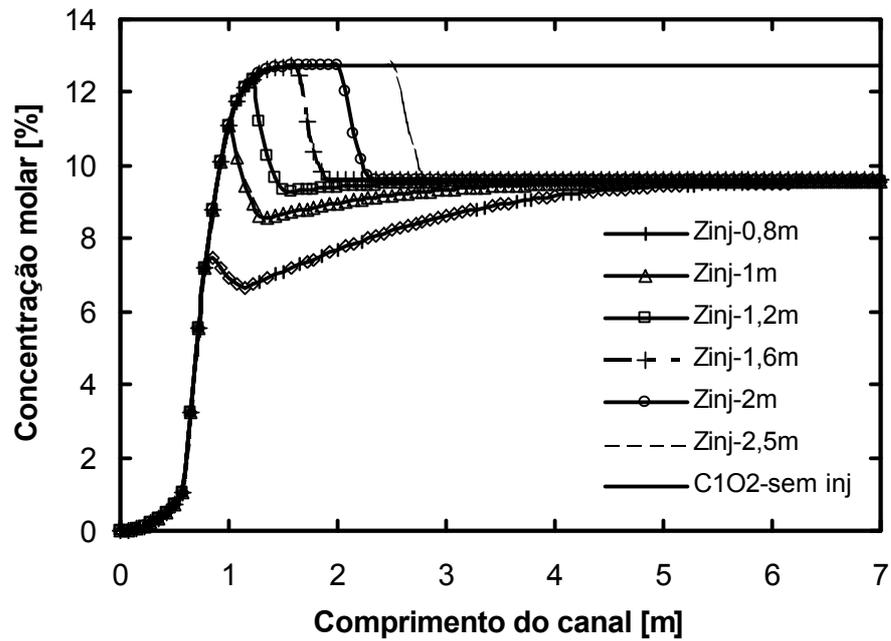


Figura B10: Concentração molar de CO_2 ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 1.

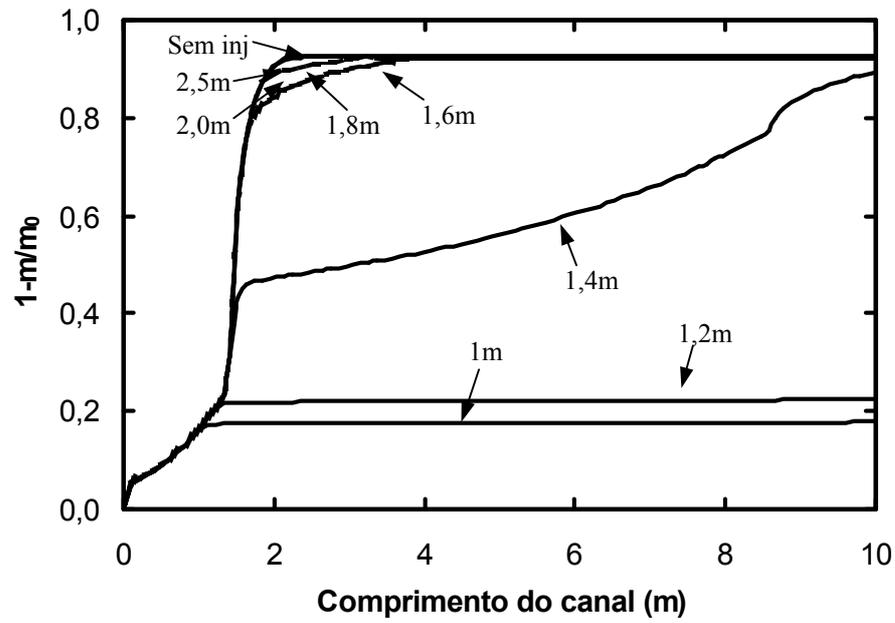


Figura B11: Consumo global de massa para vários pontos de injeção e carvão tipo 2.

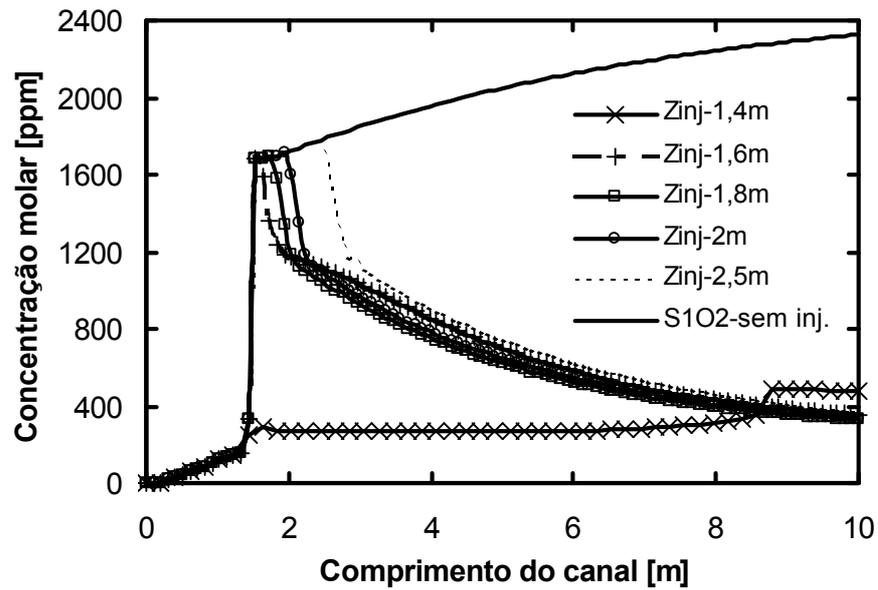


Figura B12: Concentração molar de SO_2 ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 2.

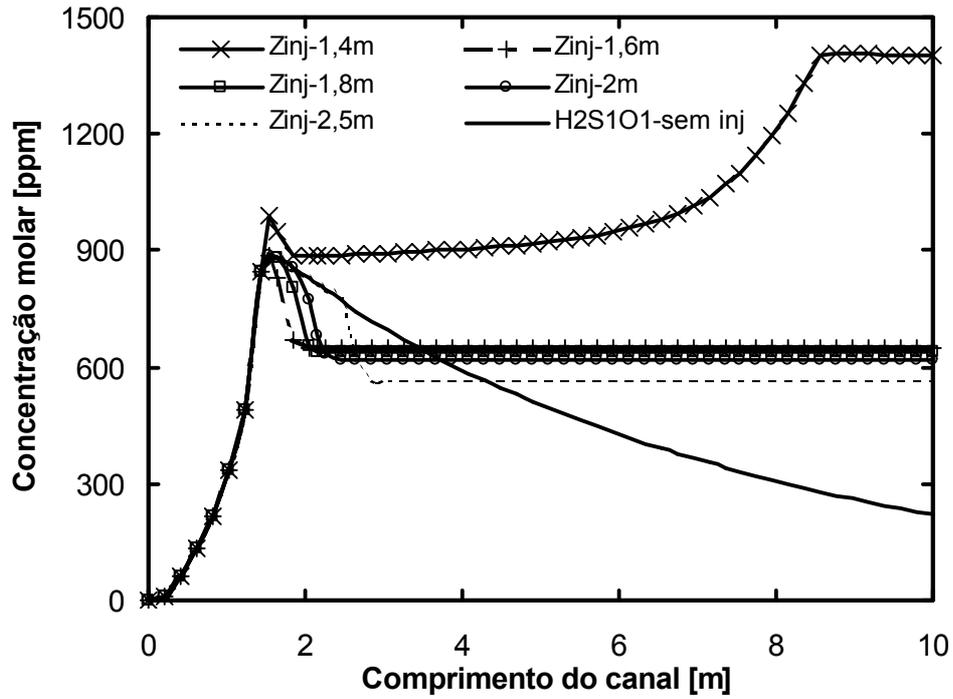


Figura B13: Concentração molar de H_2SO ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 2.

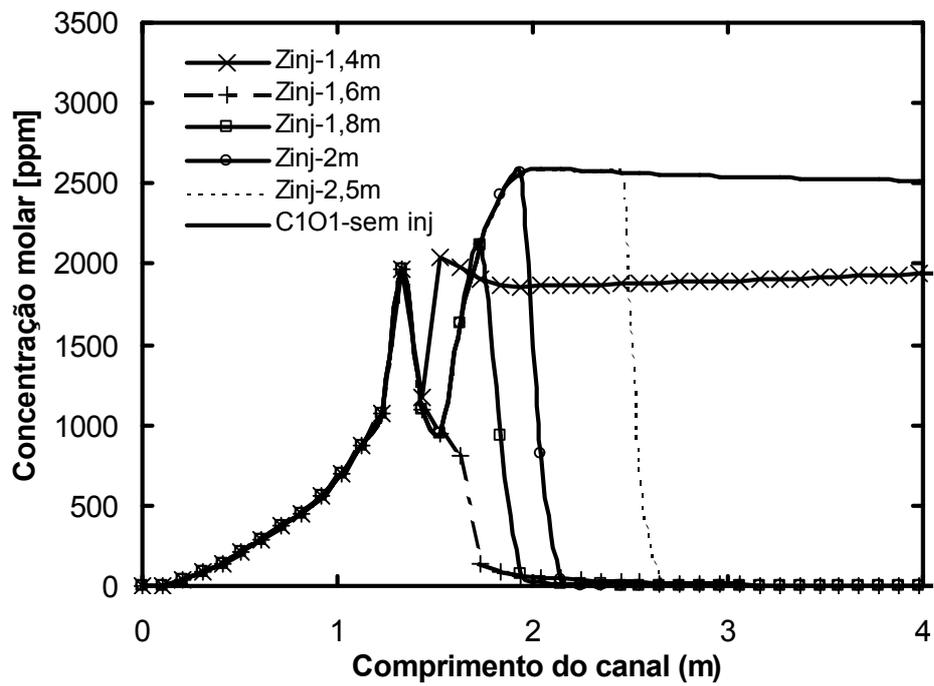


Figura B14: Concentração molar de CO ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 2.

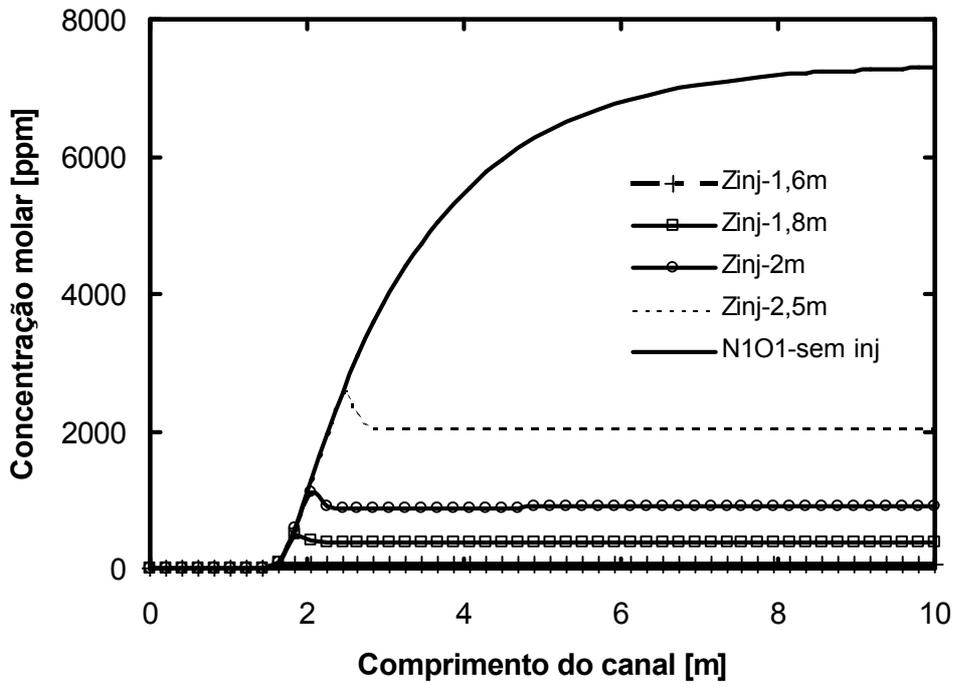


Figura B15: Concentração molar de *NO* ao longo do canal para vários pontos de injeção e carvão tipo 2.

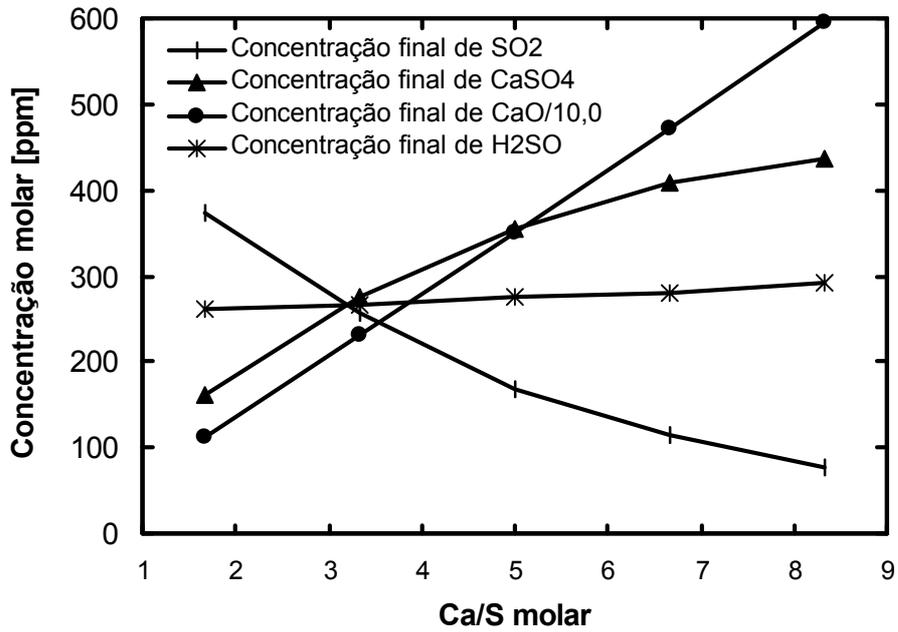


Figura B16: Concentração molar ao final do canal de SO_2 , $CaSO_4$, H_2SO e $CaO/10$ para várias razões Ca/S inicial do carvão tipo 1.

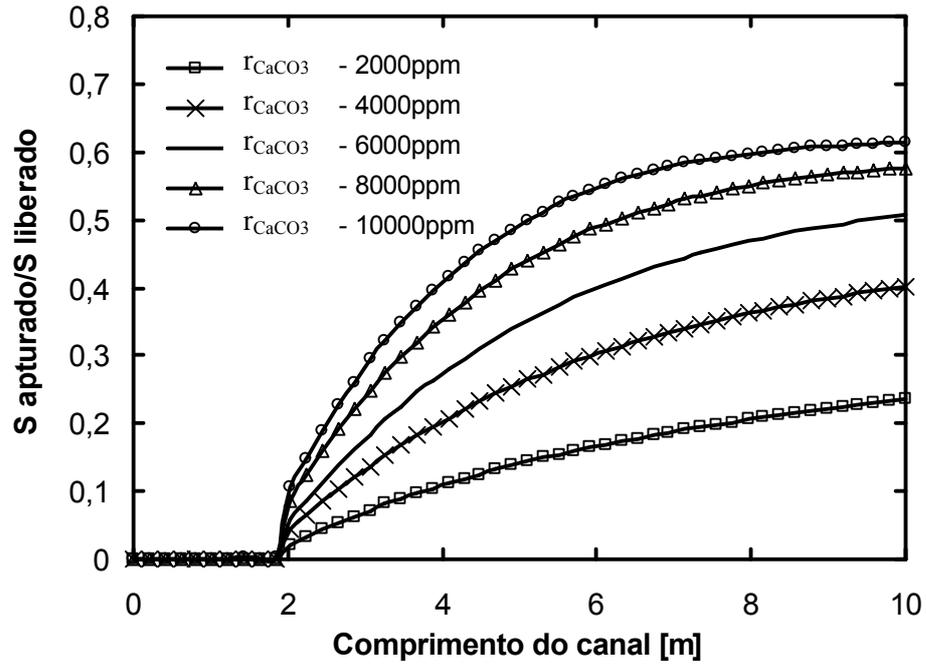


Figura B17: Taxa de captura de enxofre em base seca para várias frações molares de pedra calcária ao longo do canal para o carvão tipo 2.

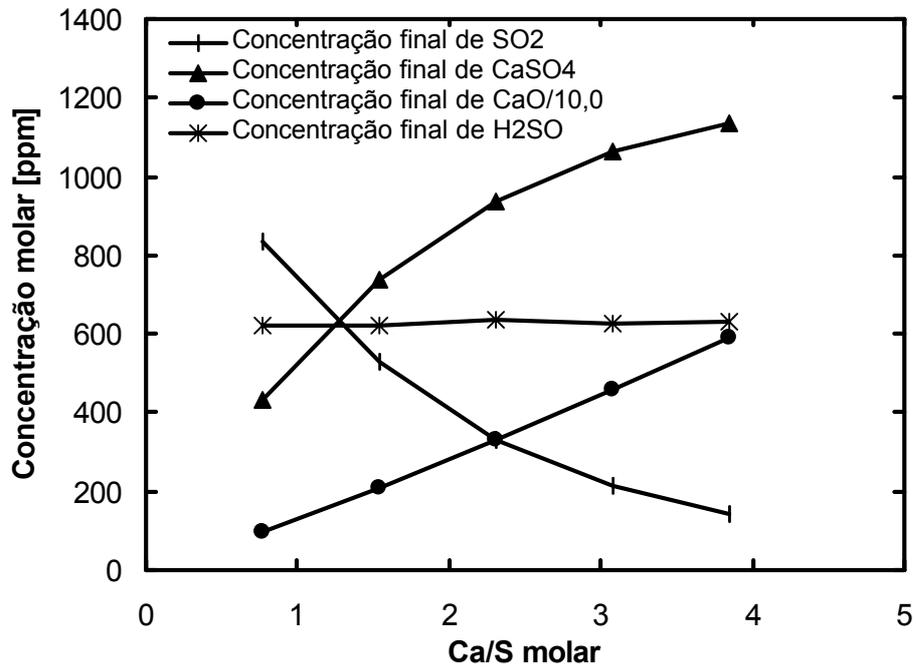


Figura B18: Concentração molar ao final do canal de SO_2 , $CaSO_4$, H_2SO e $CaO/10$ ao longo do canal para várias razões Ca/S inicial para o carvão tipo 2.