

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**MODELAGEM NUMÉRICA BIDIMENSIONAL DE COMBUSTÃO DE
PARTÍCULAS DE CARVÃO EM ATMOSFERAS DE O₂/N₂ E O₂/CO₂**

JUAN ESTEBAN GARCÍA SIERRA

ORIENTADOR: CARLOS ALBERTO GURGEL VERAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: ENM.DM-199 / 2013

BRASÍLIA DF/ AGOSTO 2013

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**MODELAGEM NUMÉRICA BIDIMENSIONAL DE COMBUSTÃO DE
PARTÍCULAS DE CARVÃO EM ATMOSFERAS DE O₂/N₂ E O₂/CO₂**

JUAN ESTEBAN GARCÍA SIERRA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.**

APROVADA POR:

CARLOS ALBERTO GURGEL VERAS, Doutor, (ORIENTADOR)

AUGUSTO CÉSAR DE MENDONÇA BRASIL, Dr., (EXAMINADOR EXTERNO)

TAYGOARA FELAMINGO DE OLIVEIRA, DR. (EXAMINADOR INTERNO)

FICHA CATALOGRÁFICA

GARCÍA, JUAN ESTEBAN

Modelagem numérica bidimensional de combustão de carvão em atmosferas O_2/N_2 e O_2/CO_2 [Distrito Federal] 2013.

xvii, 117p., 297mm (EnM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2013).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Mecânica

1. Oxi-combustão

3. Modelagem numérica

2. Carvão betuminoso

4. Captura de CO_2

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

García, J.E (2013). “Modelagem numérica bidimensional de combustão de partículas de carvão em atmosferas O_2/N_2 e O_2/CO_2 ”. Dissertação de Mestrado, Publicação ENM.DM-199A/2013, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 117 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Juan Esteban García Sierra

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Modelagem numérica bidimensional de combustão de partículas de carvão em atmosferas O_2/N_2 e O_2/CO_2 .

GRAU / ANO: Mestre / 2013

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor

Juan Esteban García Sierra
SCLN 413 Bloco C apto 212
CEP: 70876-530 Brasília/DF - Brasil

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Alberto Gurgel Veras pela confiança, orientação, compreensão e paciência.

Um especial agradecimento ao professor Fábio Alfaia da Cunha pela orientação no entendimento de novos conceitos, pela dedicação constante e disposição em todo momento.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Brasil e seu povo, que fizeram minha estadia em Brasília como se estivesse em casa.

Aos meus pais Ana Teresa e Jaime Gilberto e minha irmã Catalina, pelo amor e apoio incondicional.

E finalmente, Á minha esposa Tatiana e meu filho Matías, por brindar felicidade a cada momento da minha vida e por serem eles a minha motivação neste trabalho.

RESUMO

Confirmando-se as previsões de esgotamento das grandes reservas de petróleo e gás natural, o carvão poderá mais uma vez tornar-se a fonte principal de combustível fóssil no mundo. Mas, com seu emprego em larga escala será necessário o desenvolvimento de técnicas de captura e armazenamento de dióxido de carbono. Recentemente vem-se desenvolvendo pesquisas sobre novas tecnologias para a produção de energia mais limpa a base de carvão e uma delas é a oxi-combustão. Esta tecnologia é baseada na queima de combustíveis em uma atmosfera oxidante (livre de nitrogênio). A combustão de carvão com oxigênio puro produz um gás rico em CO_2 e vapor de água, com substancialmente baixas concentrações de NO_x . Permitindo assim, uma fácil separação e captura do CO_2 para depois ser comprimido, transportado e armazenado. Dentro deste contexto, este trabalho apresenta um estudo detalhado da combustão de partículas de carvão colombiano betuminoso em atmosferas O_2/NO_2 (ar atmosférico) e O_2/CO_2 (oxi-combustão), através de simulações numéricas computacionais mostrando o efeito da substituição de N_2 por CO_2 na combustão de carvão em partículas. As equações de conservação de massa, energia, movimento e espécies (para uma geometria bidimensional), transiente, são resolvidas numericamente por um método de volumes finitos baseado em elementos. No equacionamento, considera-se a partícula como um meio poroso que pode se modificar devidos os processos de pirólise, combustão e gaseificação. A partir das simulações são analisadas temperatura, conversão de massa, reatividade, velocidade dos gases de combustão e fração mássica de O_2 , CO_2 , CO , H_2O e N_2 , para todos os instantes de tempo da combustão da partícula. Todos esses parâmetros são apresentados para diferentes composições do gás oxidante (o ar atmosférico e varias concentrações de O_2 na mistura O_2/CO_2). No final do trabalho se verifica que as predições numéricas mostraram excelente concordância com resultados experimentais e teóricos publicados na literatura especializada no assunto.

ABSTRACT

Confirming the predictions about large oil and natural gas reserves depletion, coal may once again become a major source of fossil fuel in the world. The large-scale use of coal, will probably be associated with techniques for capturing and storing carbon dioxide. Recently it has been developing research about new technologies for cleaner energy production from coal, and one of them is oxy-fuel combustion. This technology is based on fuel combustion in an oxidizing atmosphere (free of nitrogen). The coal combustion with pure oxygen produces a rich gas of CO_2 and water vapor, with substantially lower concentrations of NO_x , allowing easy separation and CO_2 capture, so then it can be compressed, transported and stored. Within this context, this work aims to present a detailed study of the combustion of bituminous Colombian coal particles in O_2/N_2 (atmospheric air) and O_2/CO_2 (oxy-fuel) atmospheres, through computational numerical simulations showing the effect of replacing N_2 by CO_2 in the coal combustion of coal particles. The equations of mass conservation, energy momentum and species (for a two-dimensional geometry), transient, are solved numerically by a finite volume method based on finite elements. In the equation, the particle is considered as a porous material that can change due to the pyrolysis, combustion and gasification processes. From the simulations are analyzed temperature, mass conversion, reactivity, combustion rate gases and mass fraction of O_2 , CO_2 , CO , H_2O and N_2 , for all time instants of the particle combustion. All these parameters are presented for different compositions of the oxidant gas (atmospheric air and several concentrations of O_2 in O_2/CO_2 mixture). At the end of the work it is found that the numerical predictions shows excellent agreement with experimental and theoretical results published in literature.

RESUMEN

Confirmadas las previsiones de agotamiento de las grandes reservas de petróleo y gas natural, el carbón podrá convertirse nuevamente en la principal fuente de combustible fósil del mundo. Sin embargo, para el uso de éste a gran escala será necesario el desarrollo de técnicas de captura y almacenamiento de dióxido de carbono. Las investigaciones Recientes apuntan al desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de energía limpia a base de carbón y una de ellas es la oxi-combustión. Esta tecnología se basa en la quema de combustibles en una atmósfera oxidante (libre de nitrógeno). La combustión de carbón con oxígeno puro genera un gas rico en CO_2 y vapor de agua con bajas concentraciones de NO_x , permitiendo así una fácil separación y captura de CO_2 para después ser comprimido, transportado y almacenado. Dentro de este contexto, el presente trabajo exhibe un estudio detallado de la combustión de las partículas de carbón bituminoso colombiano en atmósferas de O_2/NO_2 (aire atmosférico) y O_2/CO_2 (oxi-combustión), a través de simulaciones numéricas computacionales mostrando el efecto de reemplazar N_2 por CO_2 en la combustión de las partículas de carbón. Las ecuaciones de conservación de masa, energía, movimiento y especies (para una geometría bidimensional), transitorio, son resueltas numéricamente por un método de volúmenes finitos basado en elementos. En las ecuaciones, la partícula es considerada como un medio poroso que puede cambiar debido a los procesos de pirólisis, gasificación y combustión. A partir de las simulaciones son analizadas temperatura, conversión de masas, reactividad, velocidad de los gases de combustión y fracción de masa de O_2 , CO_2 , CO , H_2O y N_2 para todos los instantes de tiempo de la partícula en combustión. Todos estos parámetros serán presentados para diferentes composiciones del gas oxidante (aire atmosférico y diversas concentraciones de O_2 en la mezcla de O_2/CO_2). Al final del trabajo se encuentra que las predicciones numéricas mostraron una excelente concordancia con los resultados experimentales y teóricos publicados la literatura especializado en el asunto.

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	MOTIVAÇÃO	4
1.2	OBJETIVOS	5
1.2.1	Objetivo geral	5
1.2.2	Objetivos específicos:	5
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	CARVÃO MINERAL	7
2.1.1	Classificação do carvão mineral	7
2.1.2	Carvão mineral no mundo	9
2.1.2.1	Reservas de carvão no mundo	9
2.1.2.2	Produção mundial de carvão	12
2.1.2.3	Consumo mundial de carvão	13
2.1.3	Carvão mineral na Colômbia	15
2.2	COMBUSTÃO DE PARTÍCULAS CARBÔNICAS	16
2.2.1	Secagem	18
2.2.2	Pirólise	18
2.2.3	Oxidação e gaseificação	19
2.3	CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO ₂ NA COMBUSTÃO DE CARVÃO	20
2.3.1	Tecnologias de captura de CO ₂ na combustão de combustíveis fósseis	21
2.3.2	Armazenamento de CO ₂	23
3	ESTADO DA ARTE DA TECNOLOGIA DE OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO	25
3.1	GENERALIDADES	25
3.2	TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO	27
3.3	COMBUSTIBILIDADE NA OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO	28
3.4	EMISSÕES E CINZAS NA OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO	29
3.5	MECANISMOS DE REAÇÃO QUÍMICA NA OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO	30
3.6	TRABALHOS ANTERIORES DE OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO	33
3.7	VALIDAÇÃO DE PLANTAS PILOTO ATUAIS, COM VISTA AO DESENVOLVIMENTO EM GRANDE ESCALA DA TECNOLOGIA DE OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO	39

3.7.1	Projeto <i>OXYCFB300</i> na Espanha.....	40
3.7.2	Projeto <i>Vattenfall</i> na Alemanha	42
3.7.3	Projeto <i>OxyCoal UK</i> no Reino Unido.....	43
3.7.4	Projeto <i>Callide</i> na Austrália.....	43
3.7.5	Projeto <i>Kimberlina, California</i> nos Estados Unidos.....	43
4	METODOLOGIA.....	45
4.1	MODELAGEM MATEMÁTICA DE COMBUSTÃO DE CARVÃO.....	45
4.1.1	Modelo de pirólise	45
4.1.2	Mecanismos de reação química	47
4.1.2.1	Mecanismos de reações homogêneas	48
4.1.2.2	Mecanismos de reações heterogêneas	52
4.1.3	Equações de conservação médias no volume	54
4.1.3.1	Equações médias de conservação de massa e conservação da quantidade de movimento	54
4.1.3.2	Equação média de conservação da energia.....	55
4.1.3.3	Equação a média da conservação de espécies	56
4.1.4	Propriedades termofísicas da fase gasosa	57
4.1.5	Propriedades termofísicas da fase sólida	59
4.1.6	Estrutura Porosa do Sólido.....	60
4.2	COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO CARVÃO ESTUDADO.....	61
4.2.1	Carvão estudado.....	61
4.2.2	Composição e propriedades do carvão	63
4.3	SOLUÇÃO NUMÉRICA	65
4.3.1	Solução numérica das equações de conservação	65
4.3.2	Alguns detalhes sobre o código de simulação	66
4.3.2.1	Condições de contorno	66
4.3.2.2	Esquema de solução.....	69
4.3.2.3	Descrição das funções utilizadas no código	69
5	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	72
5.1	CONDIÇÕES DE CONTORNO	72
5.2	TESTE DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA.....	76
5.3	ANÁLISE E RESULTADOS DA QUEIMA DA PARTÍCULA DO CARVÃO TESTADO EXPERIMENTALMENTE NO TRABALHO DE MAFFEI.....	81

5.4 ANÁLISE E RESULTADOS DA QUEIMA DA PARTÍCULA DO CARVÃO COLOMBIANO BETUMINOSO.....	85
5.4.1 Conversão de massa e reatividade da partícula em combustão	86
5.4.2 Temperatura da partícula em combustão	89
5.4.3 Fração mássica de O ₂ na partícula em combustão	92
5.4.4 Fração mássica de CO ₂ na partícula em combustão	95
5.4.5 Fração mássica de CO na partícula em combustão.....	97
5.4.6 Fração mássica de H ₂ O na partícula em combustão	99
5.4.7 Fração mássica de N ₂ na partícula em combustão	102
5.4.8 Velocidade de escape dos gases na superfície da partícula em combustão	103
5.4.9 Campos de temperatura, fração mássica e velocidade	104
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reservas de carvão no mundo.....	10
Figura 2.2 – Reservas de carvão antracito e betuminoso no mundo.	11
Figura 2.3 – Reservas de carvão sub-betuminoso e linhito no mundo.....	11
Figura 2.4 – Produção de carvão no mundo.	13
Figura 2.5 – Consumo de carvão no mundo.....	15
Figura 2.6 – Mapa das zonas carboníferas da Colômbia (Tomada – UNperiódico, 2011). 16	
Figura 2.7 – Principais fases da combustão de uma partícula de carvão ou biomassa (Tomado – Cunha, 2010).....	17
Figura 2.8 – Tecnologias de captura de CO ₂ (Modificado - CEPAC, 2008).	21
Figura 3.1 – Processo de oxi-combustão (Modificado – Vattenfall, 2011).....	26
Figura 3.2 – Fotografia da planta de oxi-combustão de carvão localizada em Cubillos del Sil-Leon, Espanha (Tomado – Cuiden, 2011).	41
Figura 4.1 – Degradação térmica do carvão por meio do modelo de duas reações paralelas concorrentes.....	45
Figura 4.2 – Localização da mina do Cerrejón no mapa do norte da Colômbia (Tomada – Cerrejón, 2012).....	62
Figura 4.3 – Indicação dos valores de contorno no domínio estabelecidos no início das simulações.	66
Figura 5.1 – Condição de contorno térmica.	72
Figura 5.2 – Condição de contorno de espécies.	73
Figura 5.3 – Condição de contorno de velocidade U (componente z).	74
Figura 5.4 – Condição de contorno de velocidade V (componente r).....	74
Figura 5.5 – Porosidade inicial da partícula.	75
Figura 5.6 – Porosidade inicial na região da partícula.	75
Figura 5.7 – Malhas utilizadas no teste de independência.	77
Figura 5.8 – Curva de conversão de massa da partícula de carvão betuminoso estudado em Maffei (2013), para as três malhas.	78
Figura 5.9 – Curva de temperatura da superfície da partícula de carvão betuminoso estudado em Maffei (2013), para as três malhas.	79
Figura 5.10 – Tempo de quiema da partícula de carvão betuminoso estudado em Maffei (2013), para as três malhas.	79

Figura 5.11 – Temperatura máxima da superfície da partícula de carvão betuminoso estudado em Maffei (2013), para as três malhas.	80
Figura 5.12 – Tempo gasto do CPU gasto nas simulações para as três malhas.	81
Figura 5.13 – Curva de conversão de massa da partícula na queima com ar atmosférico e as três concentrações de O ₂ na mistura O ₂ /CO ₂ , do carvão estudado em Maffei (2013).82	82
Figura 5.14 – Curva de temperatura da superfície da partícula na queima com ar atmosférico e as três concentrações de O ₂ na mistura O ₂ /CO ₂ , do carvão estudado em Maffei (2013).....	83
Figura 5.15 – Temperatura da superfície da partícula, versus fração molar O ₂ nas três concentrações da mistura O ₂ /CO ₂ , do carvão estudado em Maffei (2013).	84
Figura 5.16 – Tempo de queima da partícula, versus fração molar O ₂ nas três concentrações da mistura O ₂ /CO ₂ , do carvão estudado em Maffei (2013).	84
Figura 5.17 – Curva de conversão de massa da partícula em combustão.	86
Figura 5.18 – Curva de reatividade da partícula em combustão, considerando apenas a perda de massa devido à pirólise.	87
Figura 5.19 – Curva de reatividade da partícula em combustão, considerando apenas a perda de massa de coque.	88
Figura 5.20 – Processo de reatividade na combustão da partícula em ar atmosférico.	89
Figura 5.21 – Curvas de temperatura para a partícula em combustão.....	90
Figura 5.22 – Perfis de temperatura tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.	91
Figura 5.23 – Perfis de temperatura tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima liberação de voláteis.	92
Figura 5.24 – Perfis de fração mássica de O ₂ tomados na superfície da partícula em combustão.....	93
Figura 5.25 – Perfis de fração mássica de O ₂ tomados no centro da partícula em combustão.....	94
Figura 5.26 – Perfis de fração mássica de O ₂ tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.	94
Figura 5.27 – Perfis de fração mássica de CO ₂ tomados na superfície da partícula em combustão.....	95
Figura 5.28 – Perfis de fração mássica de CO ₂ tomados no centro da partícula em combustão.....	96

Figura 5.29 – Perfis da fração mássica de CO ₂ tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.	97
Figura 5.30 – Perfis de fração mássica de CO tomados na superfície da partícula em combustão.	98
Figura 5.31 – Perfis de fração mássica de CO tomados no centro da partícula em combustão.	98
Figura 5.32 – Perfis da fração mássica de CO tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.	99
Figura 5.33 – Perfis de fração mássica de H ₂ O tomados na superfície da partícula em combustão.	100
Figura 5.34 – Perfis de fração mássica de H ₂ O tomados no centro da partícula em combustão.	101
Figura 5.35 – Perfis da fração mássica de H ₂ O tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.	101
Figura 5.36 – Perfis de fração mássica de N ₂ tomados na superfície da partícula em combustão.	102
Figura 5.37 – Perfis fração mássica de N ₂ tomados no centro da partícula em combustão.	103
Figura 5.38 – Velocidade de escape dos gases na superfície da partícula.	104
Figura 5.39 – Campos de temperatura, fração mássica e velocidade para vários instantes.	105
Figura 5.40 – Campos de temperatura para a combustão da partícula em ar atmosférico e em oxi-combustão com 30% de O ₂ na mistura.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação do carvão mineral (Modificado - UPME, 2005).	9
Tabela 2.2 – Características principais das tecnologias de captura de CO ₂ para a combustão de carvão (Modificado – Wall, 2007).....	23
Tabela 3.1 – Mecanismo global para combustão proposto por Westbrook e Dryer (1984).31	
Tabela 3.2 – Mecanismo global para combustão proposto por Jones e Lindstedt (1988)...	31
Tabela 3.3 – Mecanismo proposto por Frassoldati et al. (2009) modificado de Jones e Lindstedt (1988).	32
Tabela 3.4 – Mecanismo proposto por Andersen et al. (2009) modificado de Jones e Lindstedt (1988).	32
Tabela 3.5 – Mecanismo proposto por Andersen et al. (2009) modificado de Westbrook e Dryer (1984).	33
Tabela 3.6 – Mecanismo reduzido proposto Peters (1985) para oxi-combustão.....	33
Tabela 3.7 – Mecanismo reduzido proposto Seshadri e Peters (1988) para oxi-combustão.	33
Tabela 4.1 – Taxas de pirólise para carvão betuminoso usando o modelo de duas taxas paralelas concorrentes.	46
Tabela 4.2 – Mecanismo <i>skeletal</i> para as reações totais das espécies leves (CH ₄ , O ₂ , CO, H ₂ , CO ₂ e H ₂ O).....	48
Tabela 4.3 – Mecanismos global para a oxidação parcial do C ₆ H ₆	50
Tabela 4.4 – Contantes para as reação apresentada na Tabela 4.2.	50
Tabela 4.5 – Mecanismos globais para as reações heterogêneas.	53
Tabela 4.6 – Taxas das reações heterogêneas.....	53
Tabela 4.7 – Características de diferentes ranques de carvão (Modificado - UPME, 2012).	63
Tabela 4.8 – Análise imediata.	64
Tabela 4.9 – Análise Elementar.....	64
Tabela 4.10 – Poder calorífico do carvão.	64
Tabela 4.11 – Propriedades físicas do carvão.....	64
Tabela 4.12 – Tabela ilustrativa das variáveis que o código atualiza em cada passo de tempo.	70
Tabela 5.1 – Análise imediata e elementar do carvão testado experimentalmente no trabalho de Maffei (2013).....	76

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_{sup}	Área superficial (m^2)
B_1	Fator de frequência da primeira reação para pirólise (s^{-1})
B_2	Fator de frequência da segunda reação para pirólise (s^{-1})
c_p	Calor específico da mistura de gases à pressão constante ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
$\bar{c}_{p,k}$	Calor específico das espécies individuais ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
$c_{p,g}$	Calor específico do material gasoso ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
$c_{p,s}$	Calor específico do material sólido ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
$c_{p,c,s}$	Calor específico do combustível sólido ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
$c_{p,cinza}$	Calor específico da cinza ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
C_F	Coefficiente de Forchheimer (-)
d_p	Tamanho dos maiores poros (m)
$D_{k,eff}$	Coefficiente de difusão efetivo ($m^2\ s^{-1}$)
D_{km}	Coefficiente de difusão <i>bulk</i> da espécie k ($m^2\ s^{-1}$)
$D_{K,k}$	Coefficiente de difusão Knudsen ($m^2\ s^{-1}$)
D_{kj}	Difusividade binária do componente k na espécie j ($m^2\ s^{-1}$)
E_1	Energia de ativação da primeira reação para pirólise ($J\ kmol^{-1}$)
E_2	Energia de ativação da segunda reação para pirólise ($J\ kmol^{-1}$)
$f_{pir,k}$	Fração de massa de cada uma das espécies geradas devido à pirólise (-)
g	Aceleração da gravidade ($m\ s^{-2}$)
h	Entalpia específica ($kJ\ kg^{-1}$)
\bar{h}_i	Entalpia molar de uma espécie i ($kJ\ kmol^{-1}$)
\bar{h}_k	Entalpia molar de cada componente k ($kJ\ kmol^{-1}$)
H_k	Calor de reação devido às reações heterogêneas ($J\ kg^{-1}$)
H_{pir}	Calor de reação devido à pirólise ($J\ kg^{-1}$)
J_c	Correlação de fluxo (-)
J_k	Fluxo de difusão da espécie k ($kg\ m^{-2}\ s^{-1}$)
k	Constante de taxa de reação (Várias unidades)
k_c	Equilíbrio constante de reação (-)
k_f	Coefficiente de taxa da reação na direção natural (-)
k_r	Coefficiente de taxa da reação na direção reversa (-)
k_1	Constante de taxa da primeira reação para pirólise (-)

k_2	Constante de taxa da segunda reação para pirólise (-)
k_k	Condutividade térmica de um componente puro k ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
k_g	Condutividade térmica do material gasoso ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
k_s	Condutividade térmica do material sólido ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
k_{cs}	Condutividade do combustível sólido ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
k_{cinza}	Condutividade da cinza ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
k_{rad}	Condutividade radiativa ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
K	Permeabilidade absoluta (Darcy ou m^2)
$m_{c,o}$	Massa do carvão em um instante inicial (kg)
m_c	Massa do coque (kg)
m_s	Massa de sólido (kg)
m_{cs}	Massa de combustível sólido (kg)
m_{cinza}	Massa da cinza (kg)
m_{v_1}	Massa dos voláteis da primeira reação para pirólise ()
m_{v_2}	Massa dos voláteis da segunda reação para pirólise
N_{sp}	Número de espécies (-)
p	Pressão termodinâmica ou hidráulica (Pa)
r	Coordenada espacial (-)
R_e	Número de Reynolds (-)
R_u	Constante universal dos gases ($8.315 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$)
$S_{T,g}$	Termo fonte para a equação de conservação da energia
T_g	Temperatura do gás (K)
T_s	Temperatura do sólido (K)
T_{rad}	Temperatura de referencia para cálculo de troca de calor por radiação (K)
t	Tempo (s)
t_0	Tempo em um instante inicial (s)
\mathbf{u}	Vetor velocidade (m s^{-1})
V_g	Volume de vazios do meio poroso (m^3)
V_T	Volume total de material sólido (m^3)
$W_{g,k}$	Peso molecular da espécie gasosa k (kg kmol^{-1})
$W_{g,j}$	Peso atômico do elemento sólido (kg kmol^{-1})

\bar{W}_g	Peso molecular da mistura de gases (kg kmol ⁻¹)
\bar{W}_s	Peso atômico médio do sólido (kg kmol ⁻¹)
W_k	Peso molecular de uma determinada espécie k (kg kmol ⁻¹)
X_c	Fração de volume de coque (-)
X_{cs}	Fração de volume combustível sólido (-)
X_{cinza}	Fração de volume de cinza (-)
Y_k	Fração de massa do componente k (-)
z	Coordenada espacial (-)

Símbolos Gregos

α_1	Coefficiente estequiométrico da primeira reação para pirólise (-)
α_2	Coefficiente estequiométrico da segunda reação para pirólise (-)
ε	Porosidade do meio sólido (-)
ε_{rad}	Emissividade radiativa da partícula (-)
η_{cs}	Fator de ponderação do combustível sólido (-)
η_{cinza}	Fator de ponderação do combustível sólido (-)
μ_g	Viscosidade térmica da mistura de gases (kg m ⁻¹ s ⁻¹)
μ_k	Viscosidade de um componente puro k (kg m ⁻¹ s ⁻¹)
μ_e	Viscosidade efetiva para o meio poroso do modelo de Brinkman (kg m ⁻¹ s ⁻¹)
Θ_{kj}	Parâmetro das equações (2.35) e (2.36)
σ	Constante de Stefan-Boltzmann (W/m ² K ⁴)
ρ	Massa específica (kg m ⁻³)
$\rho_{s,l}$	Massa específica intrínseca do material sólido (kg m ⁻³)
$\rho_{cs,l}$	Massa específica intrínseca de combustível sólido (kg m ⁻³)
Q_{rad} [2]	Potência radiativa trocada entre o meio ambiente (-)
τ	Tortuosidade (-)
$\dot{\omega}_{g,k}$	Taxa líquida de produção da espécie k devido reações homogêneas (kg m ⁻³ s ⁻¹)
$\dot{\omega}_{s,k}$	Taxa líquida de produção da espécie k devido reações heterogêneas (kg m ⁻³ s ⁻¹)
$\dot{\omega}_{pir}$	Fonte de massa devido à degradação térmica do meio sólido (-)

1 INTRODUÇÃO

Confirmando-se as previsões de esgotamento das grandes reservas de petróleo e gás natural, o carvão poderá mais uma vez tornar-se a fonte principal de combustível fóssil no mundo (Tillm, 1991). Mas, com seu emprego em larga escala será necessário o desenvolvimento de técnicas de captura e armazenamento do CO₂ (dióxido carbono) o qual é gerado pela queima do mineral. Recentemente vem-se desenvolvendo pesquisas sobre novos processos para a produção de energia elétrica com carvão, por meio de tecnologias que reduzam ao mínimo o impacto ambiental, principalmente em relação às emissões de dióxido de carbono na atmosfera, uma das grandes causas do efeito estufa (Ziemniczac e da Silva, 2012). Em geral, consideram-se três técnicas para a captura do carbono na combustão de carvão: A pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (Oxy-fuel).

Na pós-combustão o CO₂ é extraído dos gases de exaustão através de técnicas de adsorção, absorção, criogênica ou membranas de separação. Essa técnica pode ser adaptada em instalações existentes, embora na baixa pressão do CO₂ nos gases de saída faça com que se tenha que tratar uma grande quantidade de gases, o que torna o processo muito dispendioso. Na técnica de pré-combustão o carbono é extraído do combustível antes de sua queima, sendo produzido um gás composto por monóxido de carbono e H₂ (hidrogênio), que depois é reagido com água para a transformação do CO (monóxido de carbono) em CO₂. Logo é separado o CO₂ do hidrogênio para ser comprimido e confinado. Finalmente o hidrogênio puro, seria o novo combustível que é reagido com ar na combustão. Essa técnica só seria aplicável para instalações de nova criação. A tecnologia de oxi-combustão, consiste na queima de carvão em uma atmosfera livre de N₂ (nitrogênio). O nitrogênio é substituído por um gás rico em CO₂ o qual é recirculado do próprio processo para controlar a temperatura. Finalmente na saída da Caldeira tem-se uma corrente quase pura de CO₂ pronta para ser secada, comprimida e confinada. Essa tecnologia igual que na pós-combustão, pode ser adaptada em instalações existentes.

Após a captura e compressão, o CO₂ precisa ser transportado e armazenado de forma segura nas formações geológicas adequadas. O transporte é realizado através de carbidutos ou através de navios. O armazenamento geológico pode ser feito principalmente em aquíferos salinos, campos de petróleo e em camadas de carvão.

Os aquíferos salinos são reservatórios de água subterrânea com uma alta salinidade. A injeção naqueles aquíferos ocorre em profundidades superiores a 800 metros, para garantir que o CO₂ esteja com uma densidade similar à de líquidos. A capacidade de armazenamento desses aquíferos é enorme e estima-se em 11.000 bilhões de toneladas (IEA, 2004). Alternativamente para a armazenagem do CO₂ utiliza-se a injeção desse gás em campos de petróleo e gás natural. A capacidade de armazenagem é estimada em aproximadamente 1000 bilhão de toneladas de CO₂ (IEA, 2004). A Injeção de CO₂ realiza-se a temperaturas e pressões apropriadas, conseguindo dissolver esse CO₂ no óleo, reduzindo assim a viscosidade e tensão interfacial. Esse processo faz com que a produção aumente em até 40% o volume de petróleo residual (CEPAC, 2008). Finalmente, o CO₂ é armazenado nos espaços porosos das camadas de carvão. A injeção de CO₂ em camadas de carvão pode resultar na produção de hidrocarbonetos, através da técnica conhecida como ECBMR (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery*). O CO₂ injetado na camada é adsorvido pela matriz do carvão, resultando na liberação do metano que ocorre naturalmente no mesmo. Estima-se que 200 bilhões de toneladas de CO₂ podem ser armazenados no mundo por meio dessa técnica (IEA, 2004).

Depois conhecer as tecnologias de captura e armazenamento de carbono, o presente trabalho se focará no estudo da tecnologia de oxi-combustão, especificamente na fase de combustão de carvão, que será estudada através de simulações numéricas. Para isso, é preciso conhecer, de forma detalhada, o processo dessa tecnologia.

A oxi-combustão (*Oxy-Fuel*, nome original em inglês), é a queima de carvão em uma atmosfera oxidante (livre de nitrogênio). Essa se apresenta como uma excelente alternativa para a obtenção de energia com possibilidades reais de redução de emissões de poluentes na atmosfera. A combustão de carvão com oxigênio puro produz um gás rico em CO₂ e vapor de água, substancialmente baixas concentrações de NO_x (óxido de nitrogênio). Permitindo assim, uma fácil separação e captura do CO₂, para depois ser comprimido; transportado e armazenado. Parte do gás rico em CO₂ é recirculado suprimindo o volume do gás perdido pela ausência do N₂, já que resultaria muito alta a temperatura da chama na queima em O₂ (oxigênio) puro, e dessa forma evita-se um aumento excessivo dessa temperatura (BUHRE et al., 2005). O ar atmosférico está composto por 78% de nitrogênio; 21% de oxigênio e 1% de gases nobres entre os quais se encontram: hélio (He), neônio (Ne), argônio (Ar), criptônio (Kr), xenônio (Xe) e radônio (Rn). Na oxi-combustão,

o CO₂ é recirculado mais ou menos na mesma proporção do nitrogênio contido no ar atmosférico.

A maioria das pesquisas feitas da tecnologia de oxi-combustão até o ano de 2007 ainda estavam sendo realizadas em plantas piloto de geração de energia, além de ainda não ter muitos estudos fundamentais (Wall, 2007). Até este ano o foco dessas pesquisas foi para o uso em plantas de geração de energia em fase de construção ou já existentes. Porém, recentemente vêm-se desenvolvendo projetos em escala piloto entre 30 e 50 MWe (megawatt elétrico) com vista ao desenvolvimento de futuras plantas em escala industrial, Alguns dos projetos são: *OXYCFB300* na Espanha, *Vattenfall* na Alemanha, *OxyCoal UK* no Reino Unido, *Callide* na Austrália e Projeto *Kimberlina, California* nos Estados Unidos. Dentro desses destaca-se o projeto *OXYCFB300* da Espanha que a partir do ano 2007 a *Fundación Ciudad de la Energía (CUIDEN)*, junto com *ENDESA* e *Foster Wheeler de Energía*, todos da Espanha, começaram um projeto de instalação de uma planta experimental em grande escala, localizada em Cubillos del Sil – León - Espanha, com o fim de provar e selecionar as melhores técnicas de captura de CO₂ aplicadas à combustão do carvão.

O projeto foi planejado em duas fases: A primeira fase, finalizada com sucesso, consistiu em construir duas caldeiras. Uma caldeira de leito fluidizado circulante a um tamanho de 30 Mw (Megawatt) térmicos e outra caldeira de carvão pulverizado de 20 Mw, que podem trabalhar em condições de oxi-combustão e combustão tradicional (com ar atmosférico), além que poderem trabalhar com qualquer tipo de carvão. Em 2011 a planta conseguiu operar em condições de oxi-combustão alcançando capturar concentrações de CO₂ de até 60% contra uns 14% capturado na combustão normal. No ano de 2012 a planta conseguiu operar em condições de oxi-combustão capturando mais de 90% do CO₂. Para a segunda fase, planejou-se a validação da tecnologia desenvolvida na primeira fase, construindo uma planta de 300 Mw a partir de novembro de 2013 na mesma localidade operando em condições de oxi-combustão. Tudo isso junto com o desenvolvimento e estudo de técnicas de injeção do CO₂ capturado, que será transportado e armazenado em zonas geológicas profundas e em aquíferos salinos perto da planta (*OXYCFB300*, 2012).

No presente trabalho as simulações numéricas serão executadas no código de dinâmica dos fluidos computacional desenvolvido em Cunha (2010). Em tal código as equações governantes são resolvidas utilizando o método de volumes de controle baseado em

elementos em um sistema de malhas não estruturadas. O algoritmo acoplamento, pressão-velocidade empregado, será um similar ao SIMPLE de Patankar (1980). Um esquema de discretização de segunda ordem será utilizado na discretização dos termos difusivos. O esquema FLO será utilizado na discretização dos termos advectivos. O solver está ajustado para rodar com precisão dupla nos cálculos.

1.1 MOTIVAÇÃO

As energias renováveis têm apresentado um importante aumento nos últimos anos, mas, até não chegar ao modelo desejado de cem por cento de sustentabilidade através dessas energias, os combustíveis fósseis serão necessários para complementar a matriz energética do mundo. Nos combustíveis fósseis se prevê que, uma vez esgotadas as reservas econômicas de petróleo e gás natural, o carvão terá reservas suficientes para satisfazer as necessidades energéticas do mundo. Segundo o Conselho mundial de energia em 2004, as reservas recuperáveis de antracito e carvão betuminoso acendem a mais de 1,2 bilhões de toneladas. Embora seu desprestígio de fonte de energia suja, o carvão está à procura de uma segunda oportunidade. A seu favor conta com a existência de enormes reservas, suficientes para atender os próximos 200 anos de consumo de energia do mundo, aos níveis atuais. Também conta com uma excelente localização geopolítica já que é extraído em mais de 70 países do mundo, diferente ao petróleo que tem suas grandes reservas concentradas em poucas regiões.

O carvão é uma das fontes de energia mais importantes do mundo. Com ele se produz quase 40% da eletricidade mundial. A Polônia obtém 94% da sua eletricidade, do carvão; a África do sul 92%; a China 77% e a Austrália o 76%, segundo o (WCI, 2005). As maiores reservas de carvão do mundo, estão concentradas principalmente nos Estados Unidos, Rússia, China, Índia, Austrália e África do Sul. Sendo a China o maior produtor atual de carvão.

A Colômbia é o país com as maiores reservas de carvão da América Latina e um dos maiores produtores e exportadores desse mineral no mundo. Conta com reservas medidas de 6.582 milhões de toneladas (Mt) (ASTMD, 2011). Além disso, a maior parte do carvão colombiano é de excelente qualidade, já que o 96,7% das suas reservas medidas, são de carvões antracitos e betuminosos (UPME, 2012). Devido a isso, o carvão colombiano apresenta-se como um excelente mineral a ser analisado no presente trabalho,

especificamente o carvão da mina do *Cerrejón* localizada no norte da Colômbia no Estado da *Guajira*.

Nas últimas décadas o Brasil vem atingindo altos níveis de crescimento econômico, portanto novas alternativas energéticas vêm sendo pesquisadas, a fim de manter esse nível de crescimento ou até mesmo aumentá-lo. Dessa forma, instalações de novas usinas térmicas que utilizam carvão mineral como combustível apresentam-se como uma boa alternativa para a demanda necessária de energia. No entanto, esse tipo de geração de energia acarreta altos níveis de emissão de poluentes, principalmente o dióxido de carbono na atmosfera (Ziemniczac e da Silva, 2012).

Para a construção de novas plantas térmicas a base de carvão com tecnologias de captura de CO₂ ou adaptação dessas tecnologias em plantas já existentes, é necessária a procura e análise de dados e estimativas que garantam o bom funcionamento e eficiência do uso do carvão em grande escala. Nesse sentido, faz-se necessário estudos numéricos computacionais que avaliem estas tecnologias. A modelagem então se apresenta como uma alternativa apropriada para estudos metodológicos à procura de dados e estimativas que ajudem para futuros desenvolvimentos de plantas de geração de energia elétrica a base de oxi-combustão.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O processo de combustão em uma atmosfera oxidante O₂/CO₂ (oxi-combustão) mostra-se como uma forte alternativa, no processo de geração de energia mais limpa. Dentro desse contexto, este trabalho tem por objetivo apresentar um estudo detalhado da combustão de partículas de carvão colombiano betuminoso em atmosferas O₂/NO₂ e O₂/CO₂, através de simulações numéricas computacionais. Será apresentado qual é o efeito da substituição de N₂ por CO₂ na combustão de carvão em partículas.

1.2.2 Objetivos específicos:

- Desenvolver uma metodologia adequada para a modelagem da queima de partículas de carvão nas duas atmosferas (O₂/NO₂ e O₂/CO₂).

- Análise e comparação dos resultados obtidos nas simulações de combustão de partículas de carvão betuminoso colombiano nas duas atmosferas (O_2/NO_2 e O_2/CO_2), a fim de entender melhor os fenômenos presentes no processo da oxi-combustão.
- Parametrização dos dados para futuras implementações de técnicas mais eficientes na produção de eletricidade, procurando assim indicativos para o desenvolvimento e a otimização da queima de carvão, com menores quantidades de emissões de poluentes emitidos na atmosfera.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho contém seis capítulos que serão resumidos a seguir:

No capítulo 1: apresenta-se a introdução, indicando a natureza do texto; os motivos que levaram à pesquisa; a importância; o caráter; a natureza do problema; seus limites e estabelece os objetivos da pesquisa.

O capítulo 2: apresenta a fundamentação teórica, onde são descritos os conceitos básicos do carvão mineral, da combustão de partículas de carvão e das tecnologias existentes para a captura e armazenamento de CO_2 na combustão de carvão.

O capítulo 3: apresenta o estado da arte da tecnologia de oxi-combustão de carvão, onde é estudado o comportamento dessa na transferência de calor, combustibilidade, emissões e cinzas e mecanismo de reação química. São resumidos alguns trabalhos anteriores da tecnologia e finalmente são mencionados os projetos mais importantes atualmente que visam ao desenvolvimento em grande escala dessa tecnologia.

O capítulo 4: descreve a metodologia que foi utilizada para as simulações. Para isso são descritas a modelagem matemática da combustão de carvão; as propriedades e composição do carvão estudado e o código usado para a solução numérica do problema proposto.

O capítulo 5: refere-se aos resultados obtidos durante a modelagem. São mencionadas as condições de contorno. É realizado o teste de malha e finalmente é analisado um carvão testado experimentalmente e o carvão escolhido no trabalho.

O capítulo 6: menciona as conclusões e recomendações a partir dos resultados obtidos e discussões para pesquisas futuras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é uma rocha sedimentar usada como combustível fóssil, de cor preta ou marrom e rica em carbono. Esse está composto principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Normalmente, localizado sob uma camada de ardósia e sobre uma camada de areia. Acredita-se que a maior parte do carvão, foi formada durante a época carbonífera (há 280 a 345 milhões de anos). É uma rocha cuja origem vem da acumulação e alteração físico-química de matéria vegetal. Naquelas épocas geológicas, árvores gigantes e todo tipo de vegetação, crescia, formando grandes e espessas florestas, favorecidas pela atmosfera muito rica em CO₂, permitindo a intensificação da função clorofiliana e o crescimento dos vegetais de forma extraordinária em climas particularmente quentes e úmidos (PSF, 2009).

O carvão é então a parte celulósica da vegetação, transformada pelo tempo, pressão, bactérias e outros agentes anaeróbicos, em uma massa carbonosa. Para muitos cientistas da atualidade, tanto o petróleo como o carvão não são combustíveis fósseis, mas sim as emanções de metano provenientes de falhas geológicas de grande profundidade ou exsudações de reservatórios de hidrocarbonetos que alimentam essas regiões pantanosas, trazendo metais como níquel, vanádio, mercúrio, cádmio, enxofre, todos eles assim como o metano, fixando-os junto ao carvão. A matéria vegetal flutuante, pode ainda ter sido transportada pelos rios e acumuladas no fundo dos lagos ou pântanos mais ou menos isolados, e assim, bactérias carboníferas limitadas podem ser encontradas separadas umas das outras em profundidades diferentes. Em outra parte do mesmo território, a fermentação bacteriana pode ter acontecido em condições ideais de desenvolvimento em uma floresta, soterrada a pouca profundidade, e então, podem ser descobertos carvões altamente carbonizados aflorando a céu aberto (PSF, 2009).

2.1.1 Classificação do carvão mineral

De acordo com a maior ou menor intensidade da carbonização, o carvão mineral pode ser classificado como: turfa, linhito, carvão betuminoso e sub-betuminoso (ambos designados como hulha) e antracito. A formação de carvão mineral exige inicialmente a ocorrência simultânea de diversas condições geográficas, geológicas e biológicas. Primeiro, deve

existir uma vegetação densa, em ambiente pantanoso capaz de conservar a matéria orgânica. A água estancada impede a atividade das bactérias e fungos que, em condições normais decomporiam a celulose. A massa vegetal assim acumulada, no prazo de algumas dezenas de milhares de anos, transforma-se em turfa, material cuja percentagem de carbono já é bem mais elevada que a da celulose. Na etapa seguinte, que leva algumas dezenas de milhões de anos, a turfa multiplica seu teor de carbono e se transforma na primeira variedade de carvão, o linhito. Seu nome provém de sua aparência de madeira. Depois aparece a hulha, primeiro como carvão sub-betuminoso, depois como betuminoso. E finalmente, a hulha se transforma em antracito, com teores que podem ultrapassar os 90% de carbono fixo (CEPA, 1999).

O carvão mineral, em qualquer de suas fases, compõe-se de uma parte orgânica, formada de macromoléculas de carbono e hidrogênio e pequenas proporções de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Essa é a parte útil, por ser fortemente combustível. A outra parte mineral contém os silicatos que constituem a cinza (CEPA, 1999).

Por outro lado tem-se que quanto maior é o teor de carbono, maior também é o poder energético.

- Por isso, a turfa, que em teores muito baixos e altas percentagens de umidade, nem sempre pode ser aproveitada como combustível, e nesse caso serve para aumentar a composição de matéria orgânica dos solos. Encontrada nos baixos e nas margens de rios, ou em antigas lagoas atulhadas, a turfa caracteriza-se pela presença abundante de restos ainda conservados de talos e raízes (PSF, 2009).
- Já o linhito, muito mais compacto que a turfa, é empregado na siderurgia, como redutor, graças a sua capacidade de ceder oxigênio para a combustão como matéria-prima na carboquímica (CEPA, 1999).
- Agora a hulha é composta de carbono, restos vegetais parcialmente conservados, elementos voláteis, detritos minerais e água. É empregada tanto como combustível quanto como redutor de óxidos de ferro e alguns deles podem ser usados como carvão térmico na geração de energia elétrica (PSF, 2009).
- O antracito, última variedade de carvão surgida no processo de encarbonização, caracteriza-se pelo alto teor de carbono fixo, baixo teor de compostos voláteis, cor negra brilhante, rigidez e dificuldade com que se queima dada sua pobreza de elementos inflamáveis. É usado como redutor em metalurgia, na fabricação de

eletrodos e de grafita artificial. Uma de suas principais vantagens consiste em proporcionar chama pura, sem nenhuma fuligem. A maior parte dele é usada como carvão térmico na geração de energia elétrica (CEPA, 1999).

Uma das classificações mais aceitas para o carvão corresponde à *American Society for Testing and Materials* (ASTMD, 2011), a qual é ilustrada na Tabela 2.1. Na Tabela se divide o carvão em quatro classes, isso segundo suas propriedades.

Tabela 2.1 – Classificação do carvão mineral (Modificado - UPME, 2005).

Tipo	Carbono fixo (%)	Matéria volátil (%)	Umidade (%)	Poder calorífico (Btu/lb)	Poder calorífico (Mj/Kg)	Poder calorífico (Kcal/Kg)
Antracito	86-98	1	< 15	> 14.000	> 32,6	>7.780
Betuminoso	45 – 86	32	15 – 20	10.500 - 14.000	24,5 – 24,5	5.800 - 7.780
Sub-Betuminoso	35 – 45	50	20 – 30	7.800 - 10.500	18,2 – 24,5	4.300 - 7.780
Linhito e turfa	25 - 35	96	> 30	4.000 – 7.800	9,3 – 18,2	2.200 - 4.300

2.1.2 Carvão mineral no mundo

2.1.2.1 Reservas de carvão no mundo

O carvão é o combustível fóssil mais abundante na natureza, com 860.938 milhões de toneladas (Mt) em reservas globais medidas no final de 2010. As maiores reservas encontram-se nos Estados Unidos, o qual tem o 27,6% do carvão mundial. Depois está a Federação Russa com 18,2% e a China com 13,3%. Já na América latina, tem-se a Colômbia com 0,8% e o Brasil com 0,5% (UPME, 2102).

Na Figura 2.1, ilustram-se as reservas de carvão globais com as quantidades que aporta cada país, indicando tanto a quantidade de carvão em milhões de toneladas como as porcentagens que representam essas reservas no mundo. Na Figura, pode-se observar que as maiores reservas por região encontram-se na Eurásia, na Ásia pacífica e na América do norte.

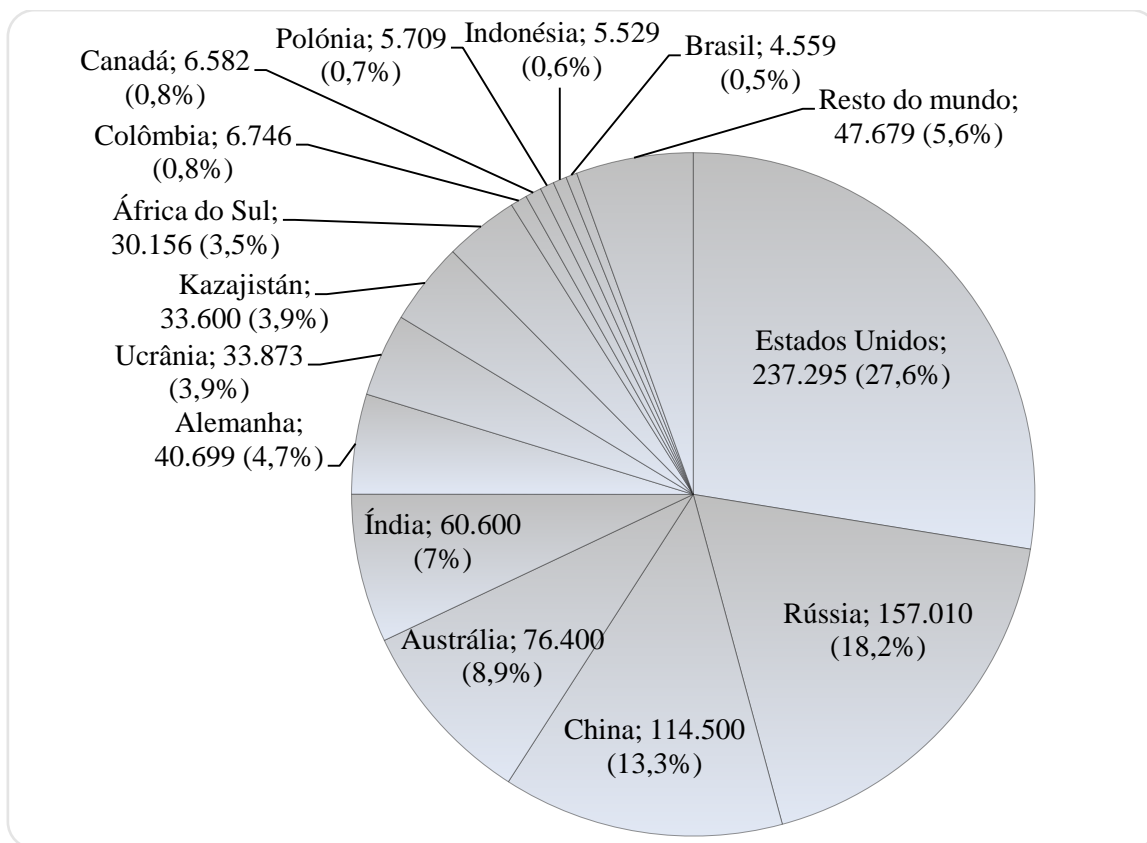


Figura 2.1 – Reservas de carvão no mundo.

Das 860.938 Mt de carvão mineral existente no mundo, 47,01% são reservas de carvões de classificação tipo antracito e betuminoso, e os 52,99% restantes pertence às reservas de carvão sub-betuminoso e linhito. Países como Estados Unidos, Rússia e China, têm grandes reservas de todo tipo de carvão, enquanto outros países com reservas importantes como a Alemanha, a África do Sul e a Índia, têm reservas de carvão com pouca variação no que respeita à classificação. 40.600 Mt das 40.699 Mt que tem a Alemanha como reservas de carvão, são de tipo sub-betuminoso e linhito. As 30.156 Mt de reservas de carvão da África do Sul, são todas de carvões tipo antracitos e betuminosos. E só 4.500 Mt das 60.600 Mt de reservas de carvão da Índia, são de classificação sub-betuminoso e linhito. As 56.100 Mt restantes, são de carvões antracitos e betuminosos. Na América latina acontece algo similar, já que os dois países com as maiores reservas de carvão na região têm carvões com pouca variação na classificação. Todas as reservas de carvão do Brasil (4.559 Mt) são de tipo sub-betuminoso e linhito. E 6.336 Mt das 6.746 Mt de reservas de carvão da Colômbia são de tipo antracito e betuminoso (UPME, 2012).

Nas Figuras 2.2 e 2.3 pode-se observar o descrito anteriormente. A Figuras 2.2 ilustra as reservas globais de carvões antracitos e betuminosos com as quantidades em milhões de

toneladas que aporta cada país, e a Figura 2.3 Ilustra as reservas globais de carvões sub-betuminosos e linhitos com as quantidades em milhões de toneladas que aporta cada país.

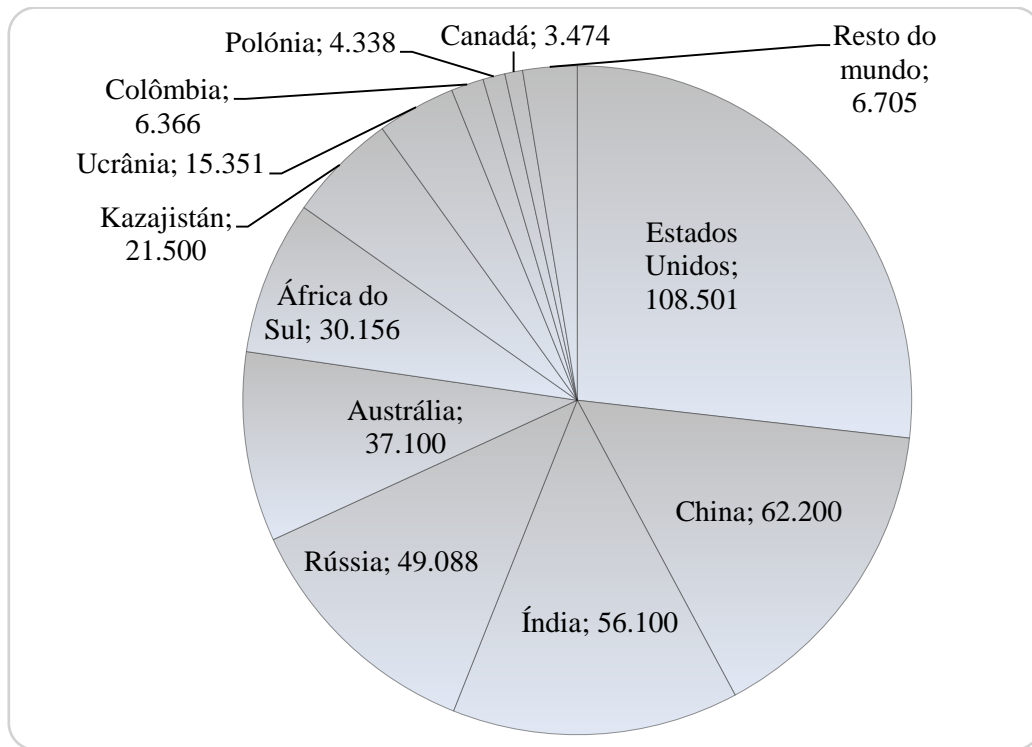


Figura 2.2 – Reservas de carvão antracito e betuminoso no mundo.

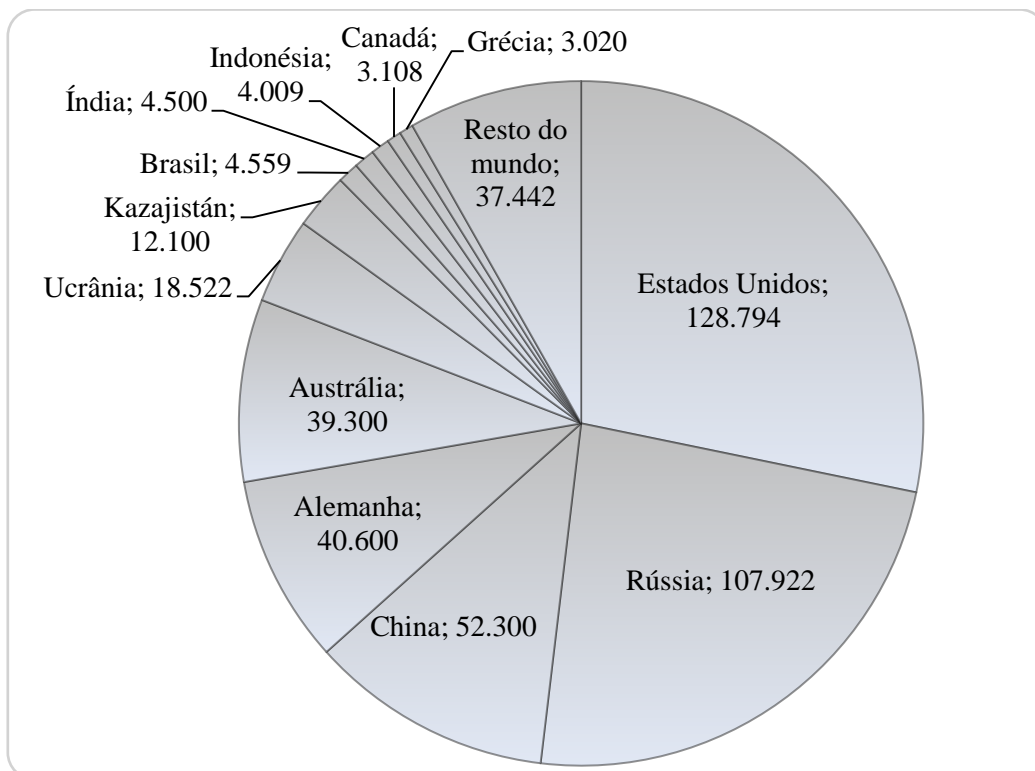


Figura 2.3 – Reservas de carvão sub-betuminoso e linhito no mundo.

2.1.2.2 Produção mundial de carvão

Nos últimos 30 anos a produção de carvão tem mostrado uma dinâmica crescente, com um aumento de 121,2% no período de 1980-2010, passando de 2.796 Mt a 6.185 Mt, sendo o ano de 2010 aonde se excedem as 6.000 Mt de produção de carvão (UPME, 2012).

Os principais países produtores de carvão no ano 2010 foram China, Estados Unidos, Índia, Austrália, Rússia, Indonésia e Kasajistão, com produções anuais superiores a 100 Mt. A produção desses países aporta o 93,2% do total global atualmente. A Polônia, a Colômbia, a Ucrânia e o Canadá, têm produções anuais entre 34 e 77 Mt (UPME, 2012).

Em geral, consideram-se três tipos de produtos que são produzidos a partir do carvão mineral: carvão térmico, carvão coquizável ou metalúrgico e coque.

- Carvão térmico: Dentro da estrutura econômica dos países e do setor industrial, o carvão térmico tem ganhado importância, porque esse tipo de carvão está gerando uma boa parte da eletricidade mundial. Tudo isso, apesar das críticas e restrições pelas emissões de CO₂. No ano 2010, a produção mundial de carvão térmico foi de 5.294 Mt (IEA, 2011), com uma média de crescimento anual de 5,77% para os últimos cinco anos (2005-2010). Os países com maiores produções deste tipo de carvão foram: China com 51,13%, Estados Unidos com 16,31% e Índia com 9,48% do total da produção mundial (UPME, 2012).
- Carvão coquizável o metalúrgico: A produção mundial estimada de carvão coquizável para 2010 foi de 894 Mt, apresentando um incremento de 14,22% no ano 2009. O incremento médio anual entre os anos 2005 e 2010 foi de 6,9%. A China junto com a Austrália, Rússia, Estados Unidos, Índia, Canadá e Ucrânia, produzem o 92,78% do carvão coquizável mundial. A China é o principal produtor desse mineral com 50,85% da produção mundial, o que representa 416.5 Mt (UPME, 2012).
- Coque: O coque é um produto ou resíduo obtido da destilação de alguns carvões. É um sólido de cor cinza escuro poroso e pouco denso, que arde sem chama e tem alto poder calorífico. Seu conteúdo é principalmente carbono (92%) e o resto é cinza (8%). É utilizado principalmente como um agente redutor na indústria siderúrgica para a fabricação de. Segundo a IEA em 2011, a produção estimada para 2010 de coque foi de 122.6 Mt, apresentando um incremento na produção anual de 17%. Os principais produtores de coque são: Japão com 42,21%, Estados Unidos com 13,63%, Coreia com

13,55%, Polónia com 9,74% e a Alemanha com 8,15% da produção anual (UPME, 2012).

A Figura 2.4 ilustra a quantidade de carvão produzido em 2010 por cada um dos maiores produtores desse mineral no mundo, tanto de carvão térmico, quanto de carvão coquizável e de coque.

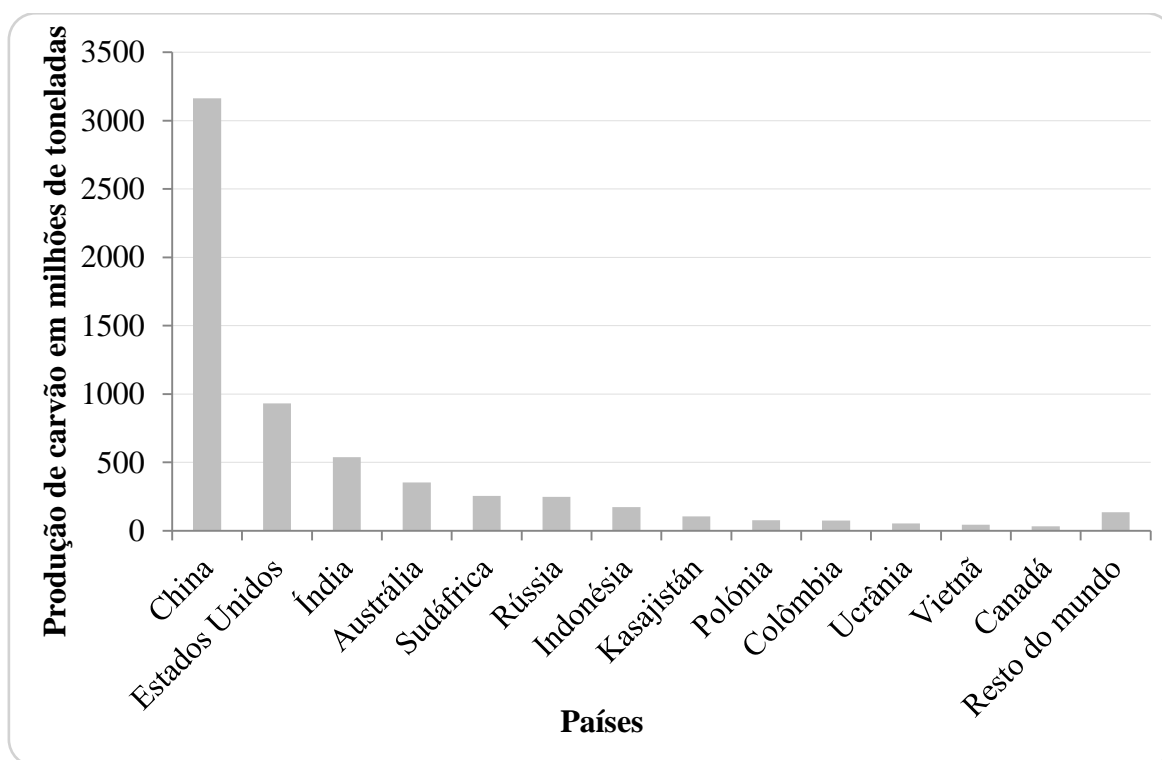


Figura 2.4 – Produção de carvão no mundo.

2.1.2.3 Consumo mundial de carvão

O carvão é a segunda fonte de energia primária devido à sua grande quantidade e às políticas adaptadas pelos países industrializados, os quais produzem 80% da energia usada a partir dos combustíveis fósseis. Entre 1980 e 2010, o consumo mundial de carvão apresentou uma média anual de 3.832 Mt, enquanto no período de 2005 – 2010, a média foi de 5.509 Mt, alcançando o máximo consumo em 2010 com 6.313 Mt. Dessas 6.313 Mt o 86,1% foi de consumo de carvão térmico e o 13,9% restante foi de consumo de carvão coquizável. Os maiores consumidores de carvão em 2010 foram: China com 54,54%, Estados Unidos com 14,18% e Índia com 9,9% do total do consumo do mundo (UPME, 2012).

Fazendo uma comparação com as outras fontes de energia, o carvão estaria em segundo lugar de consumo depois do petróleo. A ordem encontra-se a seguir: petróleo (33,6%), carvão (29,6%), gás natural (23,8%), hidroeletricidade (6,5%), energia nuclear (5,2%) e energias renováveis (1,3%). Entre os anos 2005 e 2010 registrou-se um aumento de 11,12% no consumo de energia e um pouco mais da metade do aumento deu-se entre o ano 2009 e 2010 com um 5,62%. O maior aumento no ano 2010 foi oferecido pelas energias renováveis com um 15,48%, seguido pelo carvão com 7,57%, o gás natural com 7,39%, a hidroeletricidade com 5,34%, o petróleo com 3,06% e a energia nuclear com 1,98% (UPME, 2012).

O carvão térmico é o mais consumido no mundo. Um dos aspectos mais importantes para o grande consumo deste tipo de carvão é a evolução na eficiência na geração de energia elétrica com o uso deste. Esse mineral alcançou um consumo de 5.437 Mt no ano 2010 e incrementou em 145,8% desde o ano 1980. A china consumiu o 51,8% do mundo, seguido pelos Estados Unidos com 16,12%, Índia com 10,33%, África do Sul com 3,38% e Japão com 2,37% (UPME, 2012).

Agora o consumo do carvão coquizável mostra consumos muito menores que os consumos do carvão térmico, apesar do crescimento constante que apresenta este mineral desde 1980 até o ano 2010 com valores de 57,6% ao passar de 558 Mt a 879 Mt. A China, igual que com o carvão térmico, também é o maior consumidor desse mineral com 57,2% do total consumido no mundo. Depois temos a Índia com 7,45%, a Rússia com 6,42%, o Japão com 6,56%, a Ucrânia com 3,31% e a Coreia com 3,06% (UPME, 2012).

Finalmente tem-se o consumo mundial de coque, diferentemente dos dois carvões anteriores, apresenta um decréscimo importante no período de 1980 a 2010, com uma redução de 41,5%. O consumo do coque, apesar de ser muito mais baixo que o carvão coquizável e ainda mais baixo que o carvão térmico decresceu de 212.6 Mt a 124.4 Mt. Os maiores consumidores de coque no mundo são: Japão, Coreia, Estados Unidos e Alemanha (UPME, 2012).

A Figura 2.5 ilustra a quantidade de carvão consumido em 2010 por cada um dos maiores consumidores desse mineral no mundo, tanto de carvão térmico, quanto de carvão coquizável.

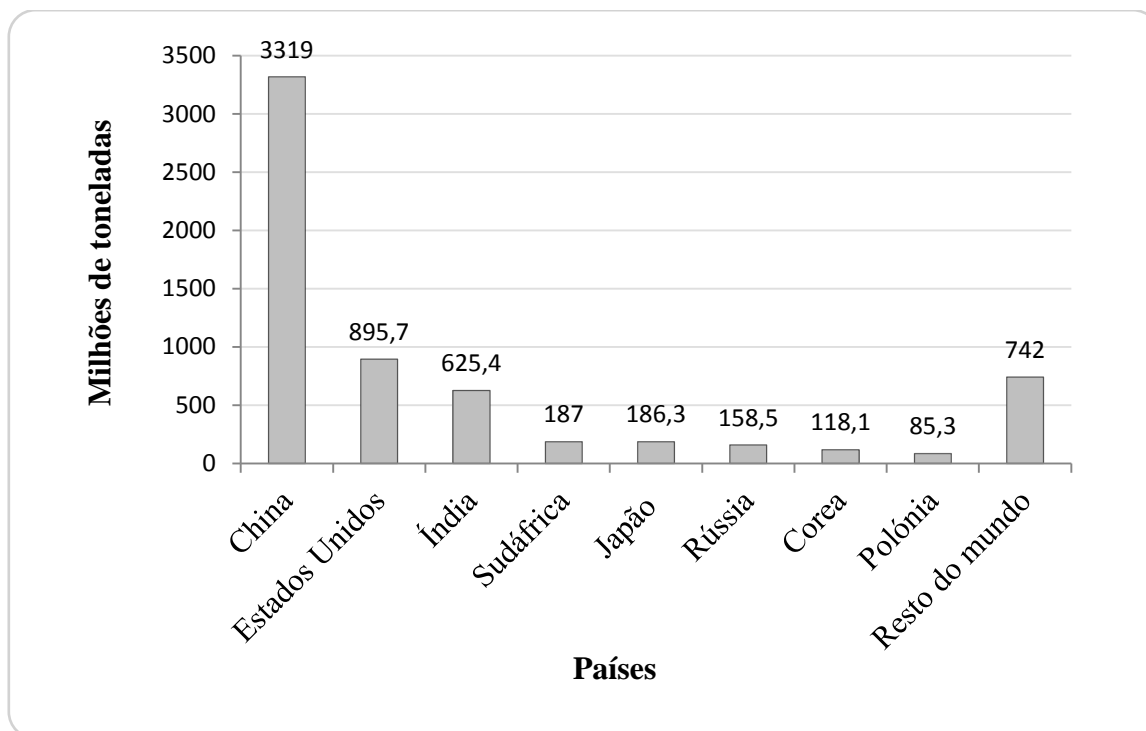


Figura 2.5 – Consumo de carvão no mundo.

2.1.3 Carvão mineral na Colômbia

A Colômbia é o país com as maiores reservas de carvão da América Latina, possui recursos potenciais de 16.510 milhões de toneladas (Mt), dos quais 6.582 Mt são medidas de dezembro de 2011, 4.571 Mt são indicadas, 4.237 Mt são inferidas e 1.120 Mt são recursos hipotéticos. Além disso, o país é o quarto maior exportador de carvão térmico do mundo, com uma participação de 10%, equivalentes a 73,21 Mt de carvão por ano; o décimo maior produtor mundial de carvão, com uma produção de 74,35 Mt para o ano de 2010 e o nono maior produtor de carvão térmico, com uma participação de 1,38%. Calcula-se que com o ritmo atual de exploração, as reservas medidas de carvão na Colômbia garantem mais de 93 anos de produção, o suficiente para participar em grande escala no mercado internacional e atender à demanda doméstica (UPME, 2012).

A Colômbia conta com mais de 40 minas de carvão (Figura 2.6), das quais cinco minas, localizadas na região norte do país, nos departamentos da *Guajira* e do *Cesar*, são responsáveis por 84% das reservas de carvão do país. O departamento da *Guajira* tem reservas de carvão de 3.694,61 Mt e o departamento do *Cesar* de 1.770,93 Mt. Os cenários previstos no trabalho *Cadena del carbón* UPME (2012), mostram um considerável aumento na produção e exportações para os dois Estados.

O Estado da Guajira conta com três minas de carvão, uma delas é a maior mina de carvão a céu aberto do mundo em extensão (*Cerrejón del norte*). As produções das três minas referidas representaram um montante de exportação de 33,35 Mt no ano de 2011. O Estado do Cesar conta com quatro minas, das quais se exportaram 43,2 Mt no mesmo ano (UPME, 2012).

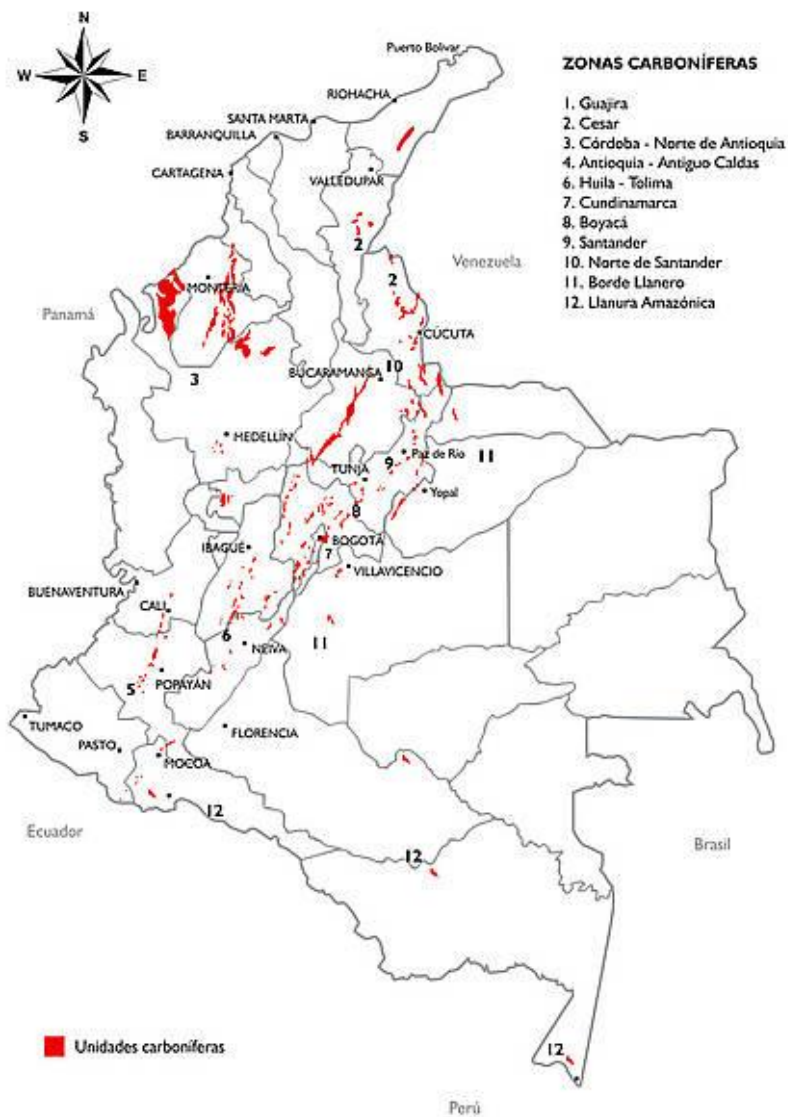


Figura 2.6 – Mapa das zonas carboníferas da Colômbia (Tomada – UNperiódico, 2011).

2.2 COMBUSTÃO DE PARTÍCULAS CARBÔNICAS

Para fazer uma revisão completa da combustão de partículas carbônicas, especificamente para partículas de carvão, devem ser analisadas as características dos combustíveis sólidos; os perfis de concentração de espécies e de temperatura na camada limite; os perfis de

temperatura no interior de uma partícula em combustão; a estrutura porosa; a concentração de espécies em um sólido em combustão e a conversão de massa devido aos processos de secagem, pirólise e oxidação e gaseificação do coque. Neste capítulo serão estudados apenas os processos que ocorrem na conversão de massa, de modo a obter uma visão geral dos processos presentes na combustão de partículas carvão.

Na Figura 2.7 é apresentado um esquema desenvolvido por Cunha (2010), onde se destacam os principais processos que ocorrem no interior de uma partícula carbônica durante sua combustão.

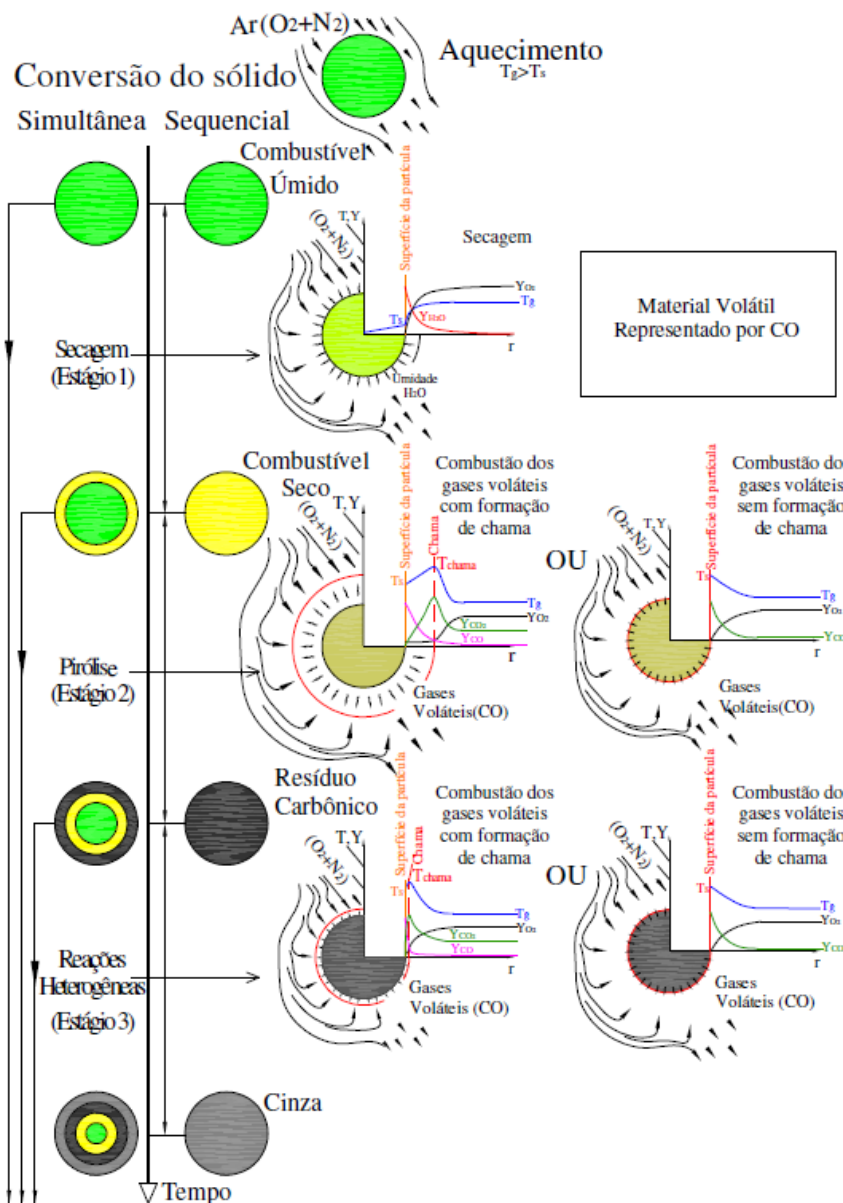


Figura 2.7 – Principais fases da combustão de uma partícula de carvão ou biomassa (Tomado – Cunha, 2010).

2.2.1 Secagem

Considera-se o processo de secagem quando a partícula atinge entre 99 e 105°C (à pressão atmosférica) e simula-se como a evaporação da água que se encontra no estado líquido com uma ligação fraca à estrutura do sólido. O processo de secagem depende da temperatura e dimensão das partículas, assim como, da umidade inicial da partícula, dimensão da partícula, difusibilidade mássica, capacidade calorífica e condutividade térmica. O processo de secagem baseia-se na absorção de calor na zona próxima do queimador, tal como ocorre nas chamas estudadas para uma fornalha semi-industrial (Casaca, 2008).

Conforme Tillman (1991), durante o aquecimento e a secagem de uma partícula sólida predominam os processos físicos, tais como transferência de calor e de massa. A secagem é certamente um processo endotérmico e ocorre, majoritariamente, quando a partícula excede cerca de 105°C. Caso o vapor seja libertado muito rapidamente este pode criar uma sobrepressão no interior da partícula, ocorrendo a evaporação a uma temperatura ligeiramente maior, podendo, por outro lado, gerar tensões que podem fraturar a partícula (Biscaia, 2008). Pode suceder também que o vapor de água seja conduzido para as zonas mais frias e condense. Esse é um processo local que pode ocorrer numa distância de poucos milímetros, em zonas de temperatura de aproximadamente 373K. As condições de interesse na conversão termoquímica (temperaturas externas bem superiores ao ponto de ebulição da água) não são limitantes nos processos de fase líquida (Di Blasi, 1998).

Para modelar a secagem de uma partícula é importante levar em conta que o cálculo da taxa de evaporação é a parte crítica do modelo (Bellais, 2007). Existem diferentes formas de modelar o processo de secagem de partículas em altas temperaturas. Os modelos mais frequentemente encontrados na literatura podem ser ordenados em três tipos distintos: modelo de sorvedouro de calor; modelo cinético de primeira ordem e modelo de equilíbrio de fases (Bellais, 2007).

2.2.2 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica ou devolatilização do combustível sólido. A liberação de voláteis surge na sequência do aquecimento e secagem de uma partícula, promovendo a degradação de ligações das cadeias moleculares e rede de anéis aromáticos de pequenas

dimensões do mesmo fragmento. De acordo com Tillman (2000), para o caso do carvão existe uma separação clara entre os processos de secagem e volatilização, diferente de outros combustíveis carbônicos como a biomassa que libera significativamente mais voláteis durante o processo de secagem.

Conforme Cunha (2010) a decomposição da partícula de carvão libera hidrocarbonetos de alto peso molecular como o alcatrão e gases leves não condensáveis, ficando a fase condensada com alto conteúdo de carbono, conhecido na literatura como coque. Também a liberação de voláteis impede que o oxigênio externo penetre no interior da partícula, e consequentemente a volatilização seja também referida como o estágio de pirólise que consiste na libertação de voláteis na ausência de oxidante (Ragland e Borman, 1998).

Após a ignição dos voláteis, a sua combustão forma uma chama em torno da partícula desde que a quantidade de oxigênio presente no meio que envolve a partícula seja suficiente. Essa chama periférica aquece a partícula, promovendo o aumento da taxa de volatilização. Para partículas maiores em que a combustão dos voláteis pode-se iniciar antes de terminar a secagem, enquanto o vapor de água escapa para fora dos poros a temperatura da chama será baixa e a chama fraca. Quando todo o vapor de água acaba de ser extraído da partícula, a chama será mais quente (Biscaia, 2008).

A devolatilização de uma partícula de carvão pode ser aproximada de diversas maneiras. De forma geral, a produção de voláteis tem sido estimada através de reações globais irreversíveis, na forma de equação de Arrhenius. Os modelos mais utilizados na literatura são: o modelo de taxa única; o modelo de energia de ativação distribuída e o modelo de duas reações paralelas concorrentes.

2.2.3 Oxidação e gaseificação

Após o processo de devolatilização resulta um sólido no qual o material predominante é o carbono (coque). Quando não existem voláteis a escapar do coque, ou seja, que o coque é poroso, o oxigênio pode difundir-se através da camada limite externa e no interior da partícula desse. A taxa de queima do coque depende tanto da taxa cinética da reação carbono-oxigênio na superfície interna, como da taxa de difusão interna do oxigênio. A reação na superfície gera inicialmente CO, podendo reagir fora da partícula para formar CO₂. Tipicamente, as reações na superfície aumentam a temperatura do coque mais do que

100°C acima da temperatura do gás ambiente. Na superfície, o carbono também pode sofrer reações de gaseificação com CO₂ ou H₂O, sendo, no entanto as taxas destas reações muito menores que a oxidação em situações de combustão (Biscaia, 2008).

A oxidação do resíduo carbonoso (coque) é a etapa mais lenta do processo de combustão e biomassa, e a velocidade a que se dá esta reação heterogênea tem efeitos importantes na extensão da reação de combustão. A taxa de reação do resíduo carbonoso depende da concentração de O₂, temperatura do gás dos produtos de combustão, dimensão da partícula do coque, porosidade do coque e número de Reynolds (Ragland e Borman, 1998).

Conforme Smoot & Smith (1985), os modelos de oxidação de coque podem ser classificados como globais ou intrínsecos. Os modelos globais são altamente empíricos, estes baseiam a taxa de reação global na área superficial externa da partícula e na concentração de oxidante na superfície dessa. Os modelos intrínsecos relacionam a taxa de oxidação de coque com a área superficial específica ativa e consideram o perfil de concentração de oxidante no interior da partícula como não uniforme. Esses últimos precisam de submodelos que caracterizem a estrutura e distribuição dos poros (Hong, 2000).

2.3 CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO₂ NA COMBUSTÃO DE CARVÃO

A produção de energia a partir da queima de combustíveis fósseis contribui á emissão de gases de efeito estufa, na qual o contribuinte dominante é o CO₂. A consciência pública e a legislação têm levado a políticas de redução das emissões de gases de efeito estufa nos países economicamente mais desenvolvidos com iniciativas e regulações como o protocolo de Kyoto e o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2004). As emissões de gases de efeito estufa procedentes da produção de energia, podem ser reduzidas pelo uso de outras fontes de energia como a energia nuclear ou as energias renováveis. As energias renováveis aumentaram dentro da matriz energética nos últimos anos, porém, até essas fontes alternativas não produzir quantidades significativas de energia, a demanda imediata de energia provavelmente será atendida pela queima convencional de combustíveis fósseis (IEA, 2004).

Durante as últimas décadas, o papel do carvão como fonte de energia tem permanecido firme devido à sua ampla disponibilidade, estabilidade e custo. Mas, o carvão emite mais emissões de CO₂ na atmosfera que qualquer outro combustível. Por isto, recentemente vem-se desenvolvendo pesquisas sobre novos processos para a produção de energia elétrica com carvão, por meio de tecnologias que reduzam ao mínimo o impacto ambiental, principalmente em relação às emissões de dióxido de carbono na atmosfera, uma das grandes causas do efeito estufa (Ziemniczac e da Silva, 2012). Igualmente vem-se estudando e desenvolvendo as melhores formas de transporte e armazenamento do CO₂.

2.3.1 Tecnologias de captura de CO₂ na combustão de combustíveis fósseis

Em geral, consideram-se três tecnologias para a captura do carbono na combustão de combustíveis fósseis e biomassa: A pós-combustão; pré-combustão e oxi-combustão. Na Figura 3.1 ilustram-se essas tecnologias e os seus processos.

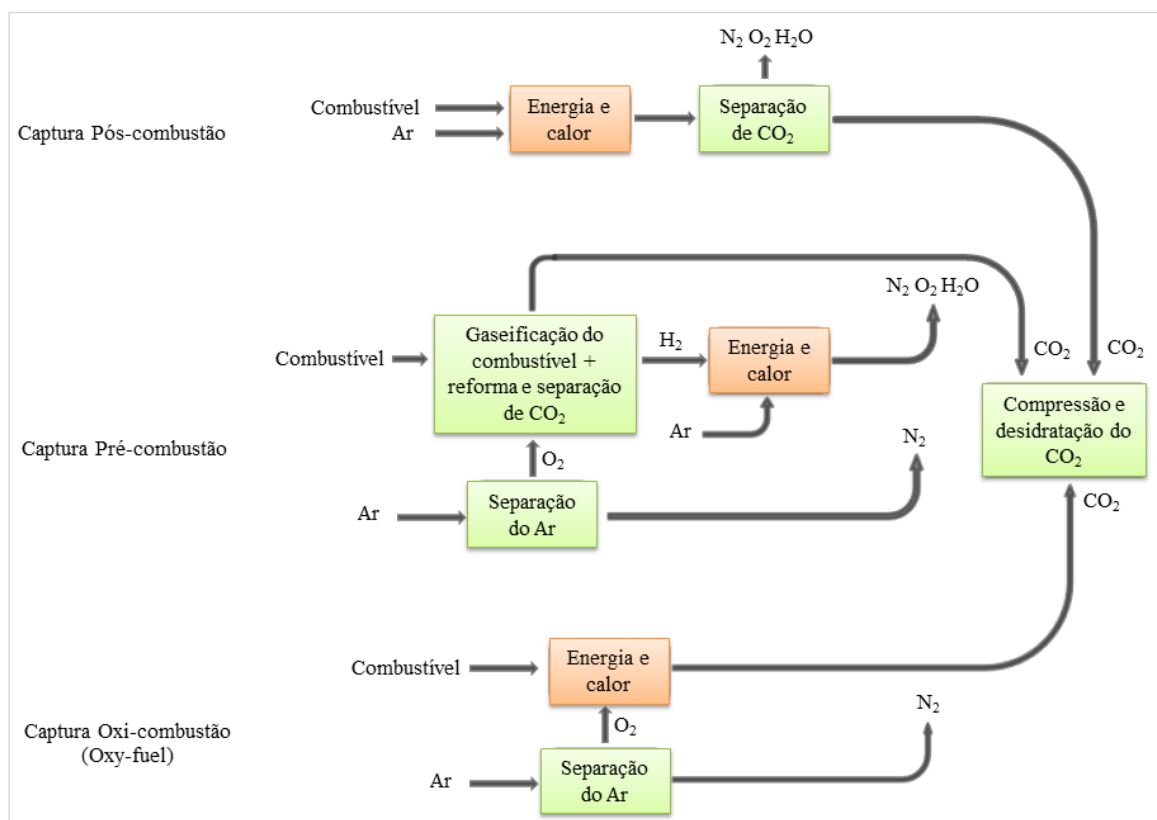


Figura 2.8 – Tecnologias de captura de CO₂ (Modificado - CEPAC, 2008).

Na pós-combustão o CO₂ é extraído dos gases de exaustão através de técnicas de adsorção; absorção; criogênica ou membranas de separação (CEPAC, 2008). A baixa pressão do CO₂

nos gases de saída faz com que se tenha que tratar uma grande quantidade de gases, o que torna o processo muito dispendioso. Essa tecnologia está baseada em solventes desenvolvidos há muitos anos e está comercialmente disponível e aplicável para instalações existentes em pequena escala (Rao and Rubin, 2002). Solventes à base de aminas são adequados para tratar as concentrações de CO₂ na combustão de carvão (Thambimuthu et al., 2002), mas requerem uma grande quantidade de energia para regenerar o solvente, sendo esta 80% do total da energia do processo, exigindo o uso de combustível adicional. O O₂ nos gases de combustão também provoca a degradação das aminas com os subprodutos causando problemas de corrosão, devido a isso, precisa-se de inibidores químicos ou processos de modificação, que envolvam desoxidação da amina rica em CO₂ (Chakravarti et al., 2001). Pesquisas para desenvolver novos solventes; membranas; integração de processos e desenvolvimento de plantas piloto, são os objetivos da maioria dos programas de pesquisa dessa tecnologia (IFP, 2006).

A tecnologia de pré-combustão está baseada na gaseificação. A maioria das tecnologias de gaseificação de carvão reage de forma pulverizada no fluxo arrastado a alta pressão, com as tecnologias de leito fluidizado operando em temperaturas mais baixas. O ar pode ser usado como o oxidante, para a geração de energia, mas O₂ é utilizado quando o CO₂ vai ser capturado (Wall, 2007). Na tecnologia de pré-combustão o carbono é extraído do combustível antes de sua queima, o gaseificador fornece um gás de síntese composto por CO (monóxido de carbono) e H₂ (hidrogênio), que depois é reagido com vapor de água para a transformação do CO (monóxido de carbono) em CO₂ (CEPAC, 2008). Logo é separado o CO₂ do hidrogênio para ser comprimido e confinado. O hidrogênio puro seria o novo combustível que é reagido com ar na combustão e queimado em uma turbina de gás com recuperação de calor para depois passar à turbina a vapor. Essa técnica só seria aplicável para instalações de nova criação.

A tecnologia de oxi-combustão, consiste na queima de carvão em uma atmosfera livre de N₂ (nitrogênio). O nitrogênio é substituído por um gás rico em CO₂ o qual é recirculado do próprio processo para controlar a temperatura. Finalmente na saída da Caldeira tem-se uma corrente quase pura de CO₂ pronta para ser secada, comprimida e confinada. Tanto separação do oxigênio do ar no começo do processo, como a purificação e liquefação do gás de combustão rico em CO₂, consome uma energia auxiliar significativa (Scheffknecht

et al., 2011). Essa tecnologia igual que na pós-combustão, pode ser adaptada em instalações existentes.

No trabalho de Wall (2007), faz-se uma comparação das características principais das três tecnologias, à qual é resumida a seguir na Tabela 2.2, marcando com X as características que aplicam para cada tecnologia.

Tabela 2.2 – Características principais das tecnologias de captura de CO₂ para a combustão de carvão (Modificado – Wall, 2007).

Tecnologias	Instalação em plantas existentes	Não precisa fornecer O ₂ puro	Não requer a captura de CO ₂ antes da compressão	Gera H ₂ como fonte de energia alternativa
Pós-combustão	X	X		
Pré-combustão				X
Oxi-combustão	X		X	

2.3.2 Armazenamento de CO₂

Após a captura e compressão, o CO₂ precisa ser transportado e armazenado de forma segura nas formações geológicas adequadas. O transporte é realizado através de carbodutos ou através de navios. O armazenamento geológico pode ser feito principalmente em aquíferos salinos, campos de petróleo e em camadas de carvão.

Os aquíferos salinos estão entre as opções promissoras de armazenamento de CO₂. Estes são reservatórios de água subterrânea com uma alta salinidade, igual ou maior a água do mar. A injeção em aqueles aquíferos ocorre em profundidades superiores a 800 metros, para garantir que o CO₂ esteja com uma densidade similar à de líquidos. A capacidade de armazenamento desses aquíferos é enorme e estima-se em 11.000 bilhões de toneladas (IEA, 2004). Há, porém, pouco conhecimento sobre a geologia de aquíferos salinos (Greenpeace, 2008), sendo que os mecanismos existentes de aprisionamento geológico do carbono são: o aprisionamento físico, onde o CO₂ injetado está na forma de um fluido supercrítico numa estrutura flexível aonde o CO₂ encontra-se em espécies dissolvidas na água subterrânea; e o aprisionamento mineral, onde ocorre a formação de precipitados estáveis, devido à reação entre as espécies dissolvidas e as rochas do aquífero. A carbonatação depende das condições termodinâmicas (pressão e temperatura) do aquífero, da salinidade e pH da água subterrânea (Lima, 2008).

Alternativa utilizada para a armazenagem do CO₂ é a injeção desse gás em campos esgotados de petróleo e gás natural. No Brasil é usada pela PETROBRAS desde 1987 na Bahia, embora já seja empregada nos Estados Unidos desde os anos 60. Essa Injeção de CO₂ aumenta a produção de hidrocarbonetos através de uma técnica conhecida como EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Com temperaturas e pressões apropriadas na injeção, o CO₂ consegue se dissolver no óleo, reduzindo a viscosidade e tensão interfacial, facilitando a mobilidade do óleo no reservatório, e assim, aumentando a produção em até 40% do volume de petróleo residual (CEPAC, 2008). A capacidade de armazenagem estima-se em ***aproximadamente 1000 bilhões de toneladas de CO₂ (IEA, 2004), dos quais aproximadamente 800 bilhões de toneladas são de reservatórios de gás natural e o restante de petróleo. Essa é provavelmente a melhor opção, porém, há um risco por conta da corrosão de cimento em poços fechados ou abandonados (Greenpeace, 2008).

Finalmente, o CO₂ é armazenado nos espaços porosos das camadas de carvão. Estima-se que 200 bilhões de toneladas de CO₂ pode ser armazenado no mundo por meio dessa técnica (IEA, 2004). Igual que nos campos de petróleo, a injeção de CO₂ em camadas de carvão pode resultar na produção de hidrocarbonetos, através da técnica conhecida como ECBMR (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery*). O CO₂ injetado na camada é adsorvido pela matriz do carvão, resultando na liberação do metano que ocorre naturalmente no mesmo (CEPAC, 2008), aumentando a quantidade de metano lançada na atmosfera. Entretanto, o metano tem um potencial de aquecimento mais alto do que dióxido de carbono e poderia ser produzido como gás livre (Greenpeace, 2008).

3 ESTADO DA ARTE DA TECNOLOGIA DE OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO

3.1 GENERALIDADES

A oxi-combustão (*Oxy-Fuel*, nome original em inglês) é a queima de carvão em uma atmosfera oxidante (livre de nitrogênio). Essa se apresenta como uma excelente alternativa para a obtenção de energia com possibilidades reais de redução de emissões de poluentes na atmosfera. A combustão de carvão com oxigênio puro produz um gás rico em CO₂ e vapor de água, com concentrações substancialmente baixas de NO_x (óxido de nitrogênio). Dessa forma é permitida uma fácil separação e captura do CO₂ para depois ser comprimido, transportado e armazenado. Parte do gás rico em CO₂ é recirculado suprimindo o volume do gás perdido pela ausência do N₂, já que resultaria em elevadas temperaturas da chama na queima em O₂ puro, e dessa forma evita-se um aumento excessivo dessa temperatura (BUHRE et al., 2005). O CO₂ é recirculado mais ou menos na mesma proporção do nitrogênio contido no ar atmosférico.

A elevada demanda de oxigênio é fornecida por um processo criogênico de separação do ar, que é atualmente a tecnologia mais madura e avaliada comercialmente. Como uma alternativa interessante se propõe o método de membranas de transporte de íons. Entretanto, esse método está longe de se tornar uma tecnologia madura (Scheffknecht et al., 2011).

Junto com os benefícios de sequestro de carbono, outro benefício trata-se da redução da massa e do volume do gás de combustão durante a oxi-combustão. Reduzindo o volume, é reduzida a quantidade de calor perdida no gás de combustão, incrementando a eficiência e exigindo menos tratamento nos equipamentos para processar o gás. Também como o processo remove todo o nitrogênio do ar antes de ser injetado no interior da caldeira, a produção de óxido de nitrogênio é reduzida substancialmente (NETL, 2011).

No entanto, mesmo com todos os aspectos positivos da oxi-combustão, ainda há desafios para a tecnologia. O maior desafio para a oxi-combustão, hoje, é o custo para produzir e fornecer oxigênio puro para o queimador no processo de combustão. Por causa dos custos de energia para produzir o oxigênio puro, a oxi-combustão é menos eficiente do que a combustão com ar atmosférico. Outra questão é o custo para a reforma das caldeiras de

carvão convencionais. Algumas estimativas indicam que o aumento do custo pode ser tão elevado quanto 30%. Invariavelmente, os consumidores devem equilibrar a conta de luz superior com um ambiente mais limpo. No entanto, a oxi-combustão é um método viável para remover o CO₂ dos gases de combustão e reduzir as emissões de óxido de nitrogênio (NETL, 2011).

A Figura 3.1 ilustra o processo completo da oxi-combustão, começando pela separação do oxigênio contido no ar atmosférico ao início da combustão, passando pela recirculação do gás de combustão rico em CO₂ e finalizando com a captura e compressão do CO₂ no final do processo.

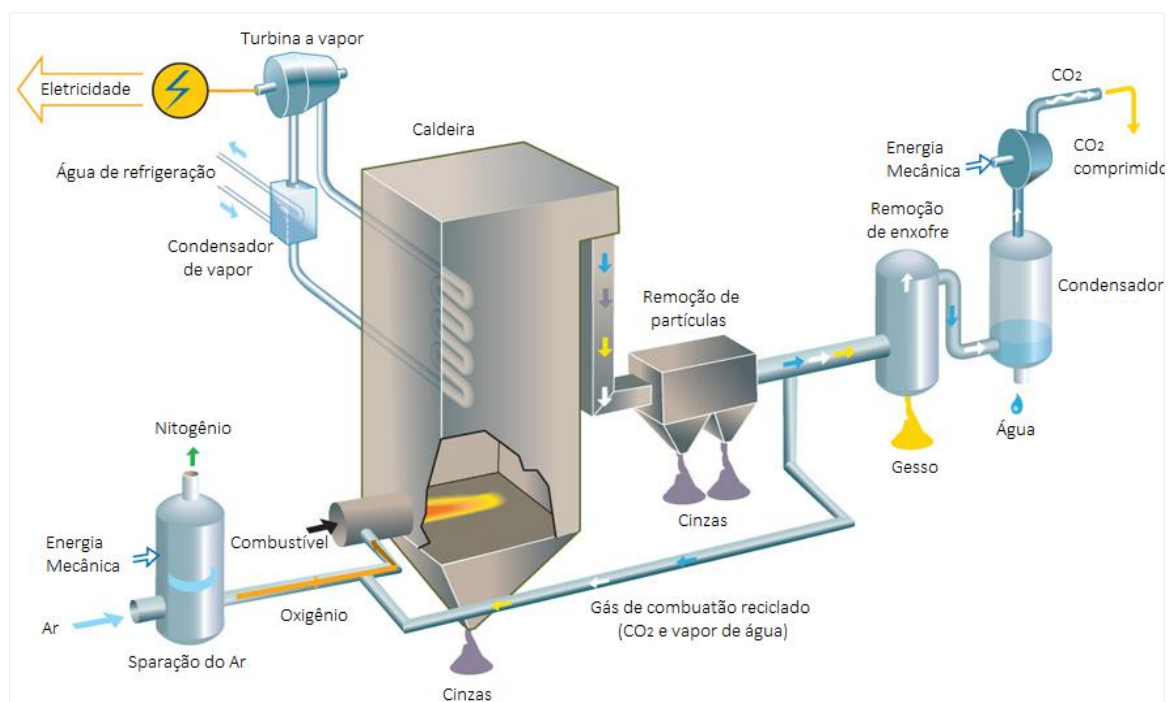


Figura 3.1 – Processo de oxi-combustão (Modificado – Vattenfall, 2011).

As características da oxi-combustão com gás recirculado diferem com as características da combustão tradicional com ar atmosférico em vários aspectos, principalmente com os altos níveis de CO₂ e os efeitos no sistema devido ao fluxo de recirculação (Wall, 2007), incluindo o seguinte:

- Para alcançar uma temperatura da chama adiabática similar à da combustão de carvão tradicional, a proporção do O₂ nos gases que passam através do queimador deve ser maior. Aproximadamente 30%, diferente à do ar (21%), necessitando que cerca de 60% do gás de saída, precise ser recirculado.

- Os altos teores de CO₂ e H₂O nos gases resultam em uma alta emissividade do mesmo, aumentando a transferência de calor por radiação.
- O volume dos gases que fluem através do forno, é sutilmente reduzido, no entanto, o volume dos gases de combustão depois da reciclagem é reduzido em cerca de 80%.
- A densidade do gás de combustão é aumentada com a oxi-combustão, já que o peso molecular do CO₂ é de 44, comparado com o do N₂ que é 28.
- Sem remoção do fluxo de reciclagem, as espécies (incluindo gases de enxofre corrosivos) têm concentrações mais elevadas do que na queima com ar.
- A combustão de carvão empregando a tecnologia de oxi-combustão deve ser combinada com o sequestro. Dessa forma, precisa fornecer energia para várias operações unitárias importantes, como a compressão do gás de combustão, que não é necessária em plantas convencionais (sem sequestro de carbono). A oxi-combustão então é menos eficiente por unidade de energia produzida.
- A oxi-combustão necessita apenas de um excesso de oxigênio de 3 a 5% para atingir uma fração similar do mesmo nos gases gerados.

3.2 TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO

As previsões de transferência de calor são essenciais para a tecnologia de oxi-combustão. Pelo fato da reciclagem do CO₂ (e, possivelmente H₂O, se o gás reciclado não estiver seco), a partir do retorno à entrada do forno, várias alterações na transferência de calor do forno podem ser esperadas, devido às alterações nas propriedades do gás. Essas mudanças são afetadas por duas propriedades principais variantes durante a oxi-combustão: propriedades radiativas do gás e capacidade calorífica do gás (Wall, 2007).

Durante a oxi-combustão, a concentração de moléculas de gás tri-atômicas no gás de combustão aumenta drasticamente, o que sugere uma mudança na emissividade do gás. O principal contribuinte da transferência de calor de uma chama originada de combustíveis convencionais e de combustão convencional é a radiação térmica a partir de vapor de água, dióxido de carbono, cinzas, fuligem e de monóxido de carbono (Hottel e Sarofim 1967). Quando a concentração de dióxido de carbono e vapor de água é aumentada de forma significativa, como é no caso da oxi-combustão, a transferência de calor por radiação a partir da chama vai mudar.

O dióxido de carbono e o vapor de água também têm alta capacidade de calor em comparação ao nitrogênio. Esse aumento na capacidade térmica aumenta a transferência de calor na secção de convecção da caldeira. No entanto, a quantidade de gás que passa através da caldeira no caso de oxi-combustão é menor. Para a combustão de carvão usando a tecnologia de oxi-combustão, a transferência de calor nas partes radiantes e de convecção da caldeira terá de ser otimizada para garantir um funcionamento eficiente (Wall, 2007). Diferentes autores têm observado resultados conflitantes devido a essa otimização requerida.

A temperatura adiabática da chama de combustão de carvão em concentrações elevadas de oxigênio é muito alta, devido à falta de diluição de N_2 . Mas essa temperatura seria menor para o caso da combustão de carvão com concentrações de CO_2 similares às do N_2 contido no ar (21%). Por causa da capacidade de aquecimento mais elevada do CO_2 há maior absorção de calor. Ao ajustar a relação entre o gás de combustão reciclado e a concentração de oxigênio na entrada do queimador, uma temperatura de chama adiabática semelhante à da combustão de carvão com ar atmosférico pode ser alcançada. Aproximadamente 30% de O_2 na mistura O_2/CO_2 é requerido para obter essa semelhança entre as temperaturas adiabáticas da chama com combustão convencional e oxi-combustão (Wall et al., 2009).

3.3 COMBUSTIBILIDADE NA OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO

Em medições de desvolatilização de carvão feitas por Renu Kumar et al. (2006), há indicações que a desvolatilização em uma atmosfera de O_2/CO_2 é maior do que em uma atmosfera de O_2/N_2 , devido à gaseificação do carvão gerada pelo CO_2 . A concentração de CO_2 elevada na queima em torno de partículas de carvão, também poderia resultar em reações de gaseificação que contribuem para a perda de massa do carvão. Por outro lado Várhegyi et al. (1996) observaram que a cinética do carvão com reação de O_2 não foi influenciada pela presença da quantidade elevada de CO_2 no analisador termogravimétrico atmosférico (Várhegyi et al., 1996), nem no analisador termogravimétrico pressurizado (Várhegyi e Till, 1999). Eles mediram a taxa de reação do carvão em misturas de O_2/CO_2 com diferentes concentrações de O_2 . O efeito negligenciável do CO_2 sobre a velocidade da reação do carvão foi atribuída a uma velocidade de reação muito mais baixa.

Shaddix e Murphy (2003) descobriram que a reação de gaseificação do carvão torna-se significativa pelo CO_2 apenas quando tem um enriquecimento do oxigênio na combustão de carvão a temperaturas predominantes nos processos práticos. Os experimentos foram realizados para queimar partículas de carvão em reator Sandia de fluxo arrastado a uma temperatura de gás de aproximadamente 1.700 °K e concentrações de oxigênio em um rango de nitrogênio entre 6% e 36%. Um modelo de combustão de carvão, o qual considera a oxidação do CO da partícula de carvão na camada limite, foi usado para interpretar os dados experimentais, demonstrando uma oxidação de CO significativa na camada limite, pelos níveis elevados de oxigênio e temperaturas de combustão. Os cálculos do modelo indicaram que as temperaturas das partículas de carvão observadas e as taxas de perda de massa com oxigênio enriquecido na combustão de carvão, poderiam coincidir bem quando se inclui a reação com CO_2 .

No trabalho de Murphy e Shaddix (2005) encontraram que em concentrações altas de oxigênio na mistura O_2/CO_2 e O_2/N_2 se incrementa a combustão do char e o tempo de combustão se reduz. E como é esperado, a previsão de temperaturas de partículas de coque tendem a ser baixas para a combustão em ambientes livres de oxigênio.

3.4 EMISSÕES E CINZAS NA OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO

As emissões e a formação de poluentes gasosos mudam durante a oxi-combustão. As emissões de SO_x (óxido de enxofre) por energia de combustível queimado podem ser reduzidas pela retenção de enxofre nas cinzas e depósitos (tipicamente inferior a 20%, dependendo da composição das cinzas); as emissões de NO_x geradas por unidade de energia são reduzidas acima de 70%, mas isso, dependendo do desenho e funcionamento do queimador. O efeito da oxi-combustão nas emissões de oligoelementos e na distribuição de tamanho das cinzas é incerto, mas pode esperar-se que o comportamento de determinados minerais (em particular os carbonatos) vai ser afetado pela mudança de ambiente. A temperatura de decomposição de carbonatos será aumentada devido as elevadas pressões parciais de dióxido de carbono na oxi-combustão (Anthony e Preto, 1995).

Durante a o processo de oxi-combustão, a quantidade de NO_x esgotado a partir do sistema pode ser reduzida para menos de um terço do obtido com a combustão com uso de ar como

comburente (Croiset e Thambimuthu 2001). A redução de NO_x térmico se apresenta devido à muito baixa concentração de N_2 do ar na câmara de combustão.

Okazaki e Ando (1997) utilizaram um reator à escala laboratorial para examinar os efeitos dos dois últimos fatores durante a oxi-combustão com uma concentração de O_2 de 21% (ou seja, com reciclagem em proporções tão elevada como 80%), a uma temperatura máxima da chama de 1450 °K. Eles concluíram que a redução do NO_x reciclado é o mecanismo dominante para a redução das emissões de NO_x . Eles estimaram que mais de 50% do NO_x reciclado foi reduzido quando 80% do fluxo é reciclado.

Foi igualmente encontrado em trabalhos anteriores que a oxi-combustão pode diminuir as emissões de SO_2 (dióxido de enxofre) em comparação com a combustão tradicional. Croiset e Thambimuthu (2001) observaram que a conversão do enxofre de carvão para SO_2 diminuiu de 91% para o caso do ar, cerca de 64% durante a oxi-combustão. A razão que eles sugerem é que as altas concentrações de SO_3 nos gases emitidos durante a oxi-combustão podem resultar em retenção de enxofre pelas cinzas ou depósitos no forno. A concentração de SO_2 a partir da oxi-combustão é conhecida por ser mais elevada do que a partir da combustão tradicional, devido à recirculação do gás (Croiset e Thambimuthu, 2000).

Uma potencial corrosão do forno e dos sistemas de transporte de CO_2 devido às altas concentrações de SO_2 no gás que pode resultar da necessidade de dessulfuração do gás de combustão reciclado para a oxi-combustão (Molburg et al., 2001).

Devido ao volume reduzido do gás na oxi-combustão, a medida de concentração de poeiras é 1,5 vezes maior do que durante a combustão com ar, sem diferença significativa na distribuição de tamanho da partícula da poeira (Wall et al. 2009). No trabalho analisaram três carvões que mostraram que a composição química das cinzas parece ser afetada apenas pela temperatura da chama alterando o carácter das partículas que afetam a deposição dessas.

3.5 MECANISMOS DE REAÇÃO QUÍMICA NA OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO

Existem vários tipos de mecanismos de reação química: mecanismos detalhados, *skeletal*, reduzidos e globais. Um mecanismo detalhado de uma reação de combustão pode incluir

milhares de reações elementares Turns (2000), por isso, foram desenvolvidos através de vários autores, mecanismos globais já que estes procuram representar o comportamento geral de um mecanismo detalhado através de um conjunto reduzido de reações. Também estão os mecanismos *skeletal*s que consistem em uma versão reduzida e derivada diretamente de um mecanismo detalhado, porém é muito grande para ser considerado um mecanismo reduzido.

Alguns dos mecanismos de reação globais mais conhecidos para combustão são os propostos por Westbrook e Dryer (1984) e Jones e Lindstedt (1988), para descrever a combustão de metano em ambiente oxidante atmosférico, como posto a seguir nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1 – Mecanismo global para combustão proposto por Westbrook e Dryer (1984).

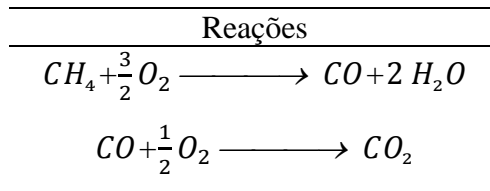
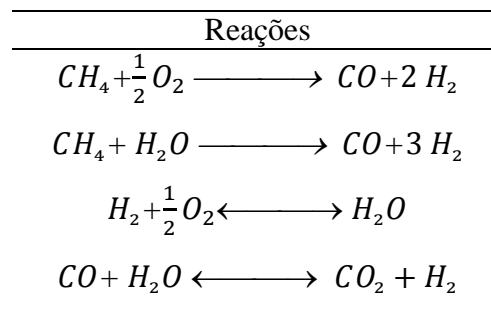


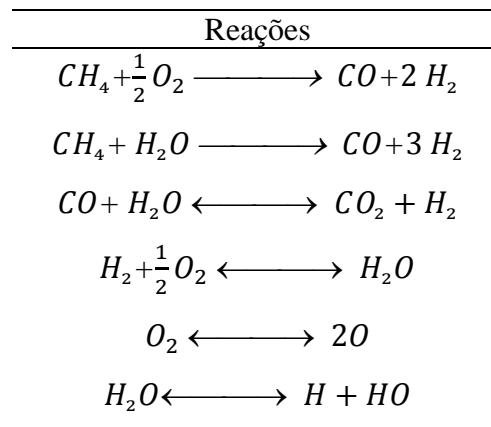
Tabela 3.2 – Mecanismo global para combustão proposto por Jones e Lindstedt (1988).



Os mecanismos de reação mencionados anteriormente (Tabelas 3.1 e 3.2) foram calibrados para a combustão de carvão em ambiente O_2/N_2 e segundo (Frassoldati et al., 2009), as altas temperaturas atingidas durante um processo de combustão em uma atmosfera de O_2/CO_2 limitam a validade desses mecanismos para simulações nessas condições. Ainda no trabalho de Frassoldati et al., 2009 é afirmado que a temperaturas características para a oxí-combustão acima de 2500 K, o equilíbrio da reação entre CO e CO_2 favorece a formação de CO e o da reação entre H_2 e H_2O favorece a formação de H_2 , além que os radicais livres têm um impacto importante ao limitarem a liberação de calor. Pelo anterior,

eles propuseram um mecanismo modificado ao mecanismo desenvolvido por Jones e Lindstedt (1988). Na Figura Tabela 3.3 mostra-se este mecanismo, que a diferencia dos anteriores, está calibrado para um ambiente de oxi-combustão (O_2/CO_2).

Tabela 3.3 – Mecanismo proposto por Frassoldati et al. (2009) modificado de Jones e Lindstedt (1988).



Igual ao mostrado no trabalho de Frassoldati et al., (2009), Andersen et al. (2009) propuseram modificações aos mecanismos de Westbrook e Dryer (1984) e Jones e Lindstedt (1988) para que esses pudessem prever de forma correta as concentrações de CO em condições de oxi-combustão. Os mecanismos modificados por Andersen et al. (2009) são mostrados nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4 – Mecanismo proposto por Andersen et al. (2009) modificado de Jones e Lindstedt (1988).

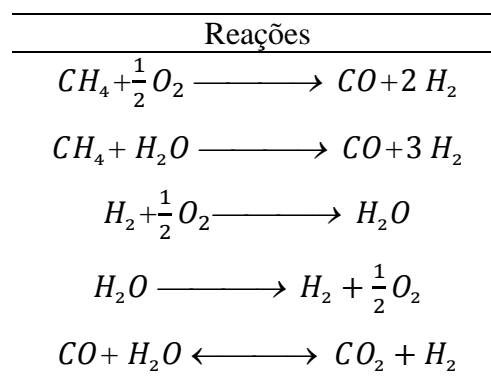


Tabela 3.5 – Mecanismo proposto por Andersen et al. (2009) modificado de Westbrook e Dryer (1984).

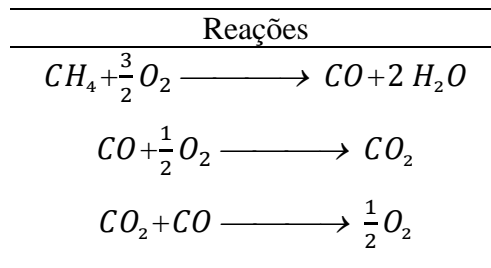


Tabela 3.6 – Mecanismo reduzido proposto Peters (1985) para oxi-combustão.

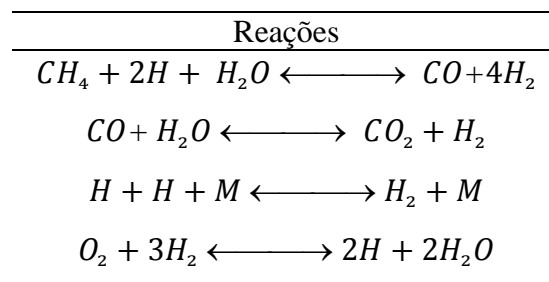
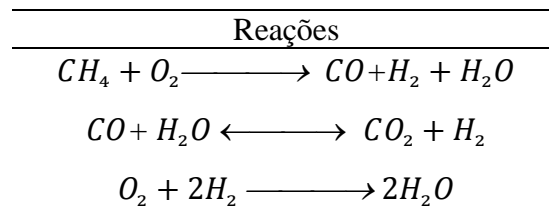


Tabela 3.7 – Mecanismo reduzido proposto Seshadri e Peters (1988) para oxi-combustão.



Na literatura ainda são encontrados diversos autores que desenvolveram diferentes tipos de mecanismos de reação calibrados para funcionar em uma atmosfera de oxi-combustão, entre eles encontram-se os trabalhos desenvolvidos por Johansson et al. (2010), Krishnamoorthy et al. (2010) e Yin et al. (2011).

3.6 TRABALHOS ANTERIORES DE OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO

O conceito de oxi-combustão foi proposto em 1982 por Abraham no contexto de prover gás rico em CO₂ para recuperação melhorada do petróleo (Abraham et al., 1982). Desde então, muitos estudos e desenvolvimentos foram realizados. No início, devido à crise do petróleo e à diminuição dos custos de produção do oxigênio com avanço das técnicas criogênicas de separação do ar, as chamas enriquecidas surgiram como uma forte

alternativa para melhoria da eficiência dos processos de combustão a nível industrial (Shahani et al., 1994, 1996). Recentemente, em função das restrições ambientais, a viabilidade econômica do processo de oxi-combustão na produção de energia em grandes centrais termelétricas a carvão, apresenta-se cada vez mais próxima. A literatura contém muitos estudos do desenvolvimento da tecnologia (Kiga, 2001; White et al., 2003; Wall, 2005; Croiset et al., 2005; Allam et al., 2005; Buhre et al., 2005; Khare et al., 2005; Santos et al., 2006; Yamada et al., 2006; Lundstöm et al., 2006; Rathnam et al., 2006; Gupta et al., 2006; Spero, 2007; Wall, 2007; Khare et al., 2008; Wall e Yu, 2009), porém serão apresentados apenas os estudos mais relevantes para o trabalho.

No trabalho realizado por Singh et al. (2003) é apresentado um estudo comparativo da viabilidade técnico-econômica do desempenho de uma planta de potência de 400 MWe modificada num processo de retrofitting para operar em oxi-combustão. Consideraram-se duas situações convencionais: uma a partir da separação do CO₂ dos gases de combustão do próprio processo para seu insuflamento numa mistura com o oxigênio do ar; e outra considerando a técnica de recirculação dos gases de combustão misturando oxigênio puro. Os resultados mostram que, embora ambas sejam mais onerosas para o custo da eletricidade em cerca de 20 a 30%, a opção de recirculação dos gases de combustão e injeção de oxigênio se apresenta mais viável.

Liu et al. (2005) realizaram um estudo experimental da combustão de carvão pulverizado em um incinerador de 20 KWe, com diferentes concentrações de O₂/CO₂ para o processo de oxi-combustão. Comparado com níveis de O₂ foram encontrados significativas variações da temperatura no interior da câmara de combustão, fato esse que pode levar à desestabilização das chamas. O aumento do O₂ em um total de 30% resulta num perfil semelhante à temperatura num processo estequiométrico (com ar atmosférico). Os níveis de NO_x e CO foram elevados na zona de combustão, principalmente na região onde se concentram as partículas de carvão.

No trabalho realizado por Man et al. (2008) foram descritos vários testes de ignição de carvão pulverizado em suspensão através de um conjunto de carvões de categorias e países diferentes ao longo de um intervalo de concentrações de oxigênio para a oxi-combustão. Os testes de ignição foram realizados usando a câmara de explosão do Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional (*National Institute for Occupational Safety and Health* NIOSH). O objetivo foi determinar a facilidade com que se dá a queima e ignição em

misturas de O_2 e CO_2 comparando-as com a combustão convencional. O carvão residual volátil e as cinzas foram medidos para a ignição usando um analisador termogravimétrico. Os resultados mostraram que para obter uma ignição e combustão comparável com a do ar atmosférico a oxí-combustão deve ter concentrações de O_2 de 30% a 35%. Poucos carvões tiveram ignição em concentrações de 21% de O_2 na oxí-combustão.

Uma nova abordagem para a estabilização da chama redemoinho através da tecnologia de oxí-combustão, foi desenvolvida no Instituto de Calor e Transferência de Massa (*Institute of Heat and Mass Transfer*) na Universidade Aachen. O trabalho de Toporov et al. (2008), apresentou resultados de investigações numéricas e experimentais detalhadas estáveis da chama redemoinho, gerada pela oxí-combustão de carvão pulverizado, obtida com uma concentração de 21% de oxigênio. Os resultados experimentais sobre as velocidades dos gases, temperaturas de gases e partículas, e composições do gás, foram apresentados e discutidos. Uma comparação entre as medições e as simulações mostrou a validade do método utilizado. A chama se caracterizou por uma forte zona de recirculação interna, tendo uma magnitude máxima de fluxo inverso de 3 m/s, o que atraiu os produtos de combustão quentes a uma temperatura de cerca de 1200 °C de volta para a entrada do queimador. Isso proporcionou à entrada elevadas temperaturas necessárias para a compensação da mistura de gás fresco. Dessa forma, garantiu-se uma melhoria da ignição das partículas e gaseificação do CO_2 . Como resultado a taxa de combustão na região junto aos queimadores é aumentada, permitindo assim, a estabilização e neutralização completa da chama redemoinho em condições de oxí-combustão com concentrações de O_2 iguais ou inferiores as da combustão com ar.

Arias et al. (2008) estudaram a combustibilidade de carvão com distintas misturas com biomassa na presença de atmosferas O_2/CO_2 em um reator de bancada. Quatro carvões de diferentes ranques e biomassa de eucalipto foram utilizados. A combustão das misturas para a atmosfera 21% O_2 – 79% CO_2 foi menos eficiente do que mediante a utilização de ar atmosférico. Para as demais atmosferas (30% O_2 – 70% CO_2 e 35% O_2 – 65% CO_2), como há uma maior disponibilidade de oxigênio, a combustão se tornou mais eficiente, especialmente para os carvões de alto ranque. Esse comportamento foi o mesmo quando foram utilizadas misturas com biomassa, de até 20% em massa. Ainda pode-se ressaltar que, à medida que o percentual de biomassa aumentou nas misturas, foi possível verificar um pequeno aumento na eficiência de combustão quando comparamos com as mesmas

atmosferas de gases. Tal comportamento não foi observado quando houve a combustão com ar atmosférico, onde os resultados se mostraram similares. Concluiu-se que a biomassa, por ser mais reativa, já que causou maiores modificações na combustão em relação ao carvão quando submetida a atmosferas O_2/CO_2 , sendo, portanto, mais suscetível às mesmas.

O trabalho desenvolvido por Wall et al. (2009) fornece uma visão geral sobre as atividades de investigação e desenvolvimento tecnológico através de uma pesquisa fundamental em que se sustenta um projeto de viabilidade da oxi-combustão. Estudos sobre oxi-combustão em um forno em escala piloto e um forno em escala de laboratório, foram apresentados e comparados com previsões computacionais de dinâmica dos fluidos (*computational fluid dynamics* CFD). Três carvões australianos foram estudados nos fornos. Realizaram então, instalações experimentais e modelagem matemática para comparar e intercalar a diferença entre a combustão convencional com ar e a oxi-combustão. Transferência de calor, reatividade do carvão e emissões, na oxi-combustão diferem da combustão com ar por causa da diferença nas condições de combustão, derivadas da redução volumétrica dos gases de combustão, do maior nível de oxigênio e do gás de combustão reciclado. A pesquisa fez várias contribuições tais como: a reatividade medida nos dois fornos usando as mesmas concentrações de O_2 para os dois casos mostrou-se mais elevada na oxi-combustão que na combustão convencional com ar; a ignição apresentou, por meio das modelagens matemáticas, atrasos no caso da oxi-combustão, associados à recirculação dos gases. As emissões medidas de NO_x na oxi-combustão mostraram uma redução significativa, diferente às emissões de SO_2 que mostraram um aumento igualmente significativo na oxi-combustão, comparada com a combustão convencional com ar atmosférico.

Hjarstman et al. (2009) examinaram a influência da taxa de reciclagem dos gases de combustão, constatando que a mesma afeta a fração de O_2 que entra na caldeira. Os dados do estudo foram medidos em uma unidade de teste de 100 KWe - localizada na Universidade de Chalmers. Três concentrações de O_2 na mistura O_2/CO_2 foram investigadas no processo de oxi-combustão (25, 27 e 29 vol.% O_2) sob uma constante de razão estequiométrica. A estrutura da chama e as concentrações de gases para a oxi-combustão no caso de 25% foram semelhantes ao processo utilizando ar atmosférico como oxidante, enquanto para a redução das taxas de reciclagem representaram uma temperatura

máxima maior, menores velocidades de gases de combustão, além de apresentar uma combustão completa mais rápida. Os níveis mostrados de CO na caldeira podem atingir valores locais mais elevados para os casos de oxi-combustão com 27 e 29 % de O₂, entretanto, na saída da caldeira, a fração molar dos gases de combustão foi menor do que no caso de queima utilizando ar atmosférico. As concentrações de NO_x na saída dos gases diminuíram cerca de 30% em todos os casos testados usando a técnica de oxi-combustão.

Ainda são escassos os trabalhos que podem ser encontrados na literatura com apresentação de resultados experimentais da oxi-combustão em planta piloto sem o uso de uma atmosfera artificial. Stromberg et al. (2009), por exemplo, apresentaram um trabalho com informações a respeito de uma planta de demonstração de oxi-combustão localizada na Alemanha de 30 MWth. O tratamento dos gases foi realizado por um precipitador eletrostático, um lavador de gases úmido e um condensador. A corrente de recirculação foi aquecida a 170-250°C e então misturada ao oxigênio. Uma dessulfuração seca também ocorreu na fornalha. O condensador, de dois estágios, reduz a temperatura do CO₂ para 30°C antes da compressão. O resfriamento desejado foi fornecido por um sistema externo com amônia. Concluíram que os testes iniciais da planta demonstraram a funcionalidade da tecnologia, mas muitos desafios ainda devem ser enfrentados.

O estudo desenvolvido por Nikolopoulos et al. (2011) apresentou uma investigação numérica tridimensional com um combustível pulverizado, utilizando uma caldeira com queimadores tangenciais localizada em *Florina/Greece* ao ar livre, operando em condições parciais e totais de oxi-combustão. As técnicas de Dinâmica dos Fluidos Computacional - CFD foram aplicadas neste estudo. Transferência de calor e massa e maior concentração de espécies químicas, como CO₂, CO e O₂ calculadas, estão de acordo com as condições de operação medidas na planta de referência, tanto para as condições de combustão quanto para as emissões de NO_x. Foram comparados os resultados encontrados sobre os campos de temperatura e velocidade, concentração das espécies químicas, transferência de calor, partículas queimadas e as emissões de NO_x. Os resultados das simulações indicam que a implementação do processo utilizando oxi-combustão em caldeiras de grande porte é relevante, comprovando que seu funcionamento é bastante eficiente.

O trabalho de Abbas et al. (2011) utiliza também a técnica CFD no estudo da modelagem através do uso de carvão pulverizado seco em várias condições de combustão. Foram investigados quatro casos: combustão convencional com ar atmosférico, e três situações

para o processo de oxi-combustão utilizando diferentes concentrações de O_2 na mistura de O_2/CO_2 (25 vol.% O_2 , 27 vol.% O_2 e 29 vol.% O_2). As reações químicas (desvolatilização e queima de carvão), transferência de calor por radiação e convecção, fluidos e campos de trajetórias de partículas (processos homogêneos e heterogêneos), e modelos de turbulência, empregando 3D nas simulações com CFD. Os resultados experimentais foram obtidos em uma unidade teste de 100kW (Chalmer's furnace) operando com carvão, a fim de se validar os resultados encontrados nas simulações. O efeito aerodinâmico para as entradas primárias e secundárias dos queimadores foi incluído por meio de um turbilhão na entrada dos queimadores, a fim de se obter certa estabilidade de chama dentro da caldeira. A validação e comparação de todos os casos realizados com os dados experimentais foram feitas usando os perfis de distribuição de temperaturas e a concentração de espécies químicas (O_2 , CO_2 , e H_2O), perfis esses escolhidos nos locais de combustão mais intensa na fornalha. A visualização global da distribuição da temperatura da chama e das concentrações de oxigênio foi localizada na parte superior da caldeira. Os resultados numéricos mostram que a distribuição da temperatura da chama e o consumo de O_2 para o caso de oxi-combustão com 25% de O_2 são praticamente iguais ao caso de combustão com ar atmosférico. Por outro lado, para o caso de oxi-combustão com 27 e 29% de O_2 , a temperatura da chama foram maiores e mais concentradas na região mais próxima da saída dos queimadores. Isso é resultado do consumo mais rápido de oxigênio que leva a melhoria das condições de ignição no processo, para os últimos casos. Portanto, este estudo concluiu que o tempo de residência, estequiometria, e reciclagem das taxas dos gases de combustão são parâmetros relevantes para a otimização dos processos de oxi-combustão em geradores de vapor. Os resultados mostraram certa concordância com as medições qualitativas e quantitativas dos perfis de distribuição de temperaturas e concentrações de espécies químicas mais intensas nos locais onde ocorre a combustão propriamente dita dentro da caldeira. Esses resultados numéricos podem promover informações úteis para futuras modelagens do comportamento de carvão pulverizado no processo de oxi-combustão em geradores de vapor em grande escala.

Leandro et al. (2011), apresentaram um trabalho das alterações realizadas em uma planta piloto do Laboratório de Combustão da Cientec (Fundação da Ciência e Tecnologia) para permitir a transformação da mesma em uma planta de oxi-combustão via recirculação de gases de combustão com a adição de oxigênio puro. A partir de operações realizadas com a adição de oxigênio foram identificadas características do escoamento que exigiram uma

nova concepção de circuito, eliminando-se pontos de pressões negativas através da implantação de um novo ventilador com capacidade de atender todas as necessidades de perdas de carga ao longo do circuito. O novo ventilador permitiu a manutenção de uma atmosfera com pressão positiva em todo o sistema, não apenas em parte do mesmo, minimizando a infiltração de ar atmosférico. Finalmente, as condições estabelecidas com a combustão de lenha picada utilizando ar atmosférico viabilizaram a obtenção de um gás com concentrações aceitáveis de monóxido de carbono, demonstrando que a reação ocorre satisfatoriamente dentro do reator. Concluindo, que um valor de 1,0-1,1 de excesso de oxigênio e de 8,7-9,1 de razão ar/combustível pode ser utilizado para tal operação.

No trabalho realizado por Ziemniczac e da Silva (2012) apresentou-se uma investigação numérica computacional sobre o estudo da combustão de carvão pulverizado em uma caldeira de uma usina termelétrica situada no Rio Grande do Sul- Brasil, utilizando o software comercial Ansys CFX © Europe Ltd. Foram apresentados os resultados do processo convencional de combustão e o processo de oxi-combustão. As simulações realizadas utilizaram as condições reais de operação de uma caldeira, que utiliza o ar atmosférico para a queima do carvão. O carvão pulverizado utilizado foi o CE3100, e foi considerada a mesma potência térmica hipotética para ambos os casos. Os resultados incluíram o tempo de permanência das partículas de carvão na câmara de combustão, campos de temperatura, transferência de calor e formação de poluentes, bem como os gases CO e NOx. Também observaram que o processo de oxi-combustão pode ser uma alternativa para melhorar o desempenho desse equipamento. E mostraram uma alternativa para a redução da emissão de poluentes na atmosfera. No entanto, verificou-se que em comparação com a combustão utilizando ar atmosférico, o processo de oxi-combustão demanda diferentes condições de operação para manter estável o processo de combustão para a mesma potência térmica.

3.7 VALIDAÇÃO DE PLANTAS PILOTO ATUAIS, COM VISTA AO DESENVOLVIMENTO EM GRANDE ESCALA DA TECNOLOGIA DE OXI-COMBUSTÃO DE CARVÃO

A maioria das pesquisas feitas da tecnologia de oxi-combustão até o ano de 2007 ainda estavam sendo realizadas em plantas piloto de geração de energia, além da inexistência de muitos estudos fundamentais (Wall, 2007). Até esse ano, o foco dessas pesquisas foi para

o uso em plantas de geração de energia em fase de construção ou já existentes. Na atualidade ainda não existem plantas comerciais de oxi-combustão de carvão operando, mais há alguns projetos em fase de estudos ou de desenvolvimento. O ano de 2012 foi crucial para a tecnologia de oxi-combustão, por ter sido marco no desenvolvimento de alguns projetos de demonstração que forneceram informações vitais para que tal tecnologia pudesse entrar em operação numa maior escala. Esses projetos estão focados na demonstração do funcionamento integrado da tecnologia em escala piloto para posteriores implementações em grandes escalas. Entre esses se destaca o projeto OXYCFB300 na Espanha. Devido a esforços do referido projeto é provável que para o ano de 2015 provavelmente esteja em funcionamento uma planta de 300 MWe em condições totais de oxi-combustão. Alguns dos projetos são apresentados a seguir:

3.7.1 Projeto OXYCFB300 na Espanha

Pela primeira vez no mundo captura-se CO₂ por meio da tecnologia de caldeiras de leito fluidizado circulante usando oxi-combustão. A Espanha coloca-se na vanguarda internacional desse marco, abrindo o caminho para a aplicação desta tecnologia em escala comercial e contribuindo para a competitividade da indústria espanhola e europeia. A *Fundación Ciudad de la Energía* (CUIDEN), órgão subordinado ao Ministério da Indústria, Energia e Turismo, concluiu com êxito todo o processo de captura de CO₂ por meio de oxi-combustão em caldeira de leito fluidizado circulante (CFB), fornecido pela empresa Foster Wheeler, após o arranque do sistema de purificação e compressão de CO₂ (CPU), de Isolux Corsan (OXYCFB300, 2012).

Pesquisadores e tecnólogos no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia para a captura de CO₂ em *Cubillos del Sil-Leon* finalizaram com sucesso a primeira etapa do projeto que abre uma nova era de colaboração com o setor das empresas para avançar no sentido de novos desenvolvimentos que melhorem a competitividade das empresas espanholas e europeias, tornando a Fundação parceira com as empresas interessadas nessas tecnologias ao considerar suas políticas de inovação e desenvolvimento tecnológico.

O projeto tem uma caldeira CFB 30 MWe capaz de operar em modo de ar atmosférico (como nas usinas existentes) e em modo de oxi-combustão (Figura 3.2). Essa caldeira foi projetada, fabricada e fornecida pela Foster Wheeler SL da Espanha e financiada pelo

programa energético da recuperação econômica da União Europeia. Esse é um dos projetos selecionados, juntamente com outros cinco na Europa (Cuiden, 2011).



Figura 3.2 – Fotografia da planta de oxi-combustão de carvão localizada em Cubillos del Sil-Leon, Espanha (Tomado – Cuiden, 2011).

CIUDEN, Endesa e Foster Wheeler cooperam nesse projeto, financiado com 180 milhões pela Comissão Europeia, que visa validar a tecnologia de oxi-combustão CFB e o futuro desenvolvimento de uma segunda fase para construir uma planta industrial de 300MWe (Cuiden, 2011).

A segunda fase terá início em novembro de 2013. Essa fase inclui a construção de uma planta de demonstração de 300 MWe em terrenos comerciais de propriedade da Endesa, ao lado da atual central de *Compostilla* e sua infraestrutura associada para o transporte e armazenamento de CO₂. Para isso, previu-se uma conduta de 145 km de comprimento que une o ponto de capturar de CO₂ com a zona de injeção e armazenagem de CO₂ (OXYCFB300, 2012).

Dessa forma começa uma fase de parcerias público-privadas que podem dinamizar setores econômicos tradicionalmente emissores de CO₂ e promover a criação de novos setores, através do desenvolvimento tecnológico e sua transferência e difusão para a indústria. A Espanha situa-se como o líder europeu na captura de CO₂ via oxi-combustão por LFC e

abre uma nova maneira de aplicar essas tecnologias em escala comercial, fortalecendo e gerando conhecimentos que podem beneficiar às empresas de setores maduros, como eletricidade e cimento, mas também empresas de base tecnológica, centros de pesquisa aplicada e aquelas que trabalharam em sua implementação como provedores de tecnologia e engenharia.

O projeto torna-se um dos proeminentes internacionais mais destacados em captura, transporte e armazenamento de CO₂, como uma tecnologia de transição que contribuirá para mitigar a mudança climática. Segundo as previsões da Agência Internacional de Energia, o projeto vai fornecer 20% das reduções de emissões necessárias em 2050 no mundo todo. A promoção dessas tecnologias vem de um consenso internacional científico-tecnológico, promovido pelos governos e indústrias dos países mais avançados, como uma ferramenta (juntamente com o aumento das energias renováveis e a eficiência energética) para avanços nos cenários de energia de baixo carbono (OXYCFB300, 2012).

3.7.2 Projeto Vattenfall na Alemanha

A construção de uma planta piloto de 30 MW térmicos em *Schwarze Pumpe* na Alemanha é um marco importante para o projeto *Vattenfall*. É a ligação necessária entre a engenharia inicial e operação bem sucedida da futura planta de demonstração de eletricidade de 250-350 MWe. A planta piloto está em operação desde meados de 2008. O programa de teste inicial teve uma duração de três anos. Lenhite e carvão foram queimados em uma mistura de oxigênio e CO₂ recirculado, o qual também contém vapor de água. O gás de combustão foi tratado e partículas e outros contaminantes removidos. Finalmente, a água foi condensada e os concentrados de CO₂ comprimidos para o estado líquido (Vattenfall, 2012).

O objetivo da planta-piloto foi validar o trabalho de engenharia, para aprender e entender melhor a dinâmica da oxi-combustão e para demonstrar a tecnologia de captura. Infelizmente este projeto foi cancelado em 2012, por razões principalmente associadas com a falta de apoio político para o armazenamento geológico proposto pelo projeto. Esperava-se que o projeto estivesse em operação em 2015, permitindo um avanço importante na captura de CO₂ por meio da tecnologia de oxi-combustão (Vattenfall, 2012).

3.7.3 Projeto *OxyCoal UK* no Reino Unido

Em 2010, foi finalizado o projeto *Oxycoal UK* fase dois no Reino Unido, no qual participou *Vattenfall*. Num total de 20 dias foram realizados testes na instalação de ensaio. O projeto *OxyCoal UK* está desenvolvendo a tecnologia de oxi-combustão para a captura de dióxido de carbono. Isso envolve queima de carvão numa mistura de oxigênio de elevada pureza e de gás recirculado para produzir um gás rico em dióxido de carbono que pode ser purificado e comprimido para seu posterior transporte e armazenamento.

O projeto *OxyCoal UK* é liderado pela tecnologia de *Doosan Babcock* e executado por um grupo de patrocinadores da indústria e parceiros universitários. A contribuição da *Vattenfall* para o projeto foi cerca de £ 330 000 (*Vattenfal*, 2012).

O projeto *OxyCoal UK* consistiu em duas fases. A primeira fase compreende o mapeamento das tecnologias em que se assenta o processo de oxi-combustão, tais como bases de combustão, incluindo modelos CFD, fornalhas e impactos do CO₂ na limpeza e purificação. Na segunda fase do projeto, *Doosan Babcock* modificou seu queimador multicomcombustível para queima de carvão pulverizado, dadas as condições de oxi-combustão na Escócia. A instalação demonstrou o funcionamento do queimador para uso em caldeiras a carvão em uma escala de 40 MW (*Vattenfal*, 2012).

3.7.4 Projeto *Callide* na Austrália

Em março de 2012 *CS Energy* anunciou exitosos ensaios de oxi-combustão como parte do projeto de comissionamento para seu projeto na planta de *Callide* na Austrália. Esse projeto adaptou uma planta de 100 MWth (Megawatt térmico) (30 MWe) para oxi-combustão. A instalação incluiu uma unidade de separação de ar, uma caldeira oxi-PC, e uma turbina. O percentual de 10% do gás de combustão produzido é ainda processado para demonstrar as características da tecnologia de captura. A operação bem sucedida dessa planta pretende demonstrar a produção de energia elétrica para plantas maiores de oxi-combustão com captura de CO₂ (*GCCSI*, 2012).

3.7.5 Projeto *Kimberlina, California* nos Estados Unidos.

O projeto de sistemas de energia limpa *Kimberlina, California*, está agora em espera. Essa planta piloto de 50 MWe foi concebida para demonstrar a combustão direta do gás natural

e de oxigênio produzindo um gás composto principalmente por vapor de água e CO₂. Após a saída da turbina de expansão, o vapor é condensado com água, deixando o CO₂ puro para a compressão e armazenamento. Fontes de financiamento incluem o DOE dos EUA e a Comissão de Energia da Califórnia. Essa planta, semelhantemente às anteriores, pretende demonstrar a factibilidade da instalação de plantas em escala industrial da tecnologia (GCCSI, 2012).

4 METODOLOGIA

4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DE COMBUSTÃO DE CARVÃO

No equacionamento, considera-se a partícula de carvão como um meio poroso que pode se modificar devido os processos de pirólise, combustão e gaseificação. A partícula de carvão é considerada seca já que a umidade do carvão a ser trabalhada é pouca e o processo de secagem ocorre de forma rápida. Assim, assume-se que para as condições mencionadas a modelagem da secagem não afeta de forma considerável as simulações do processo completo de combustão. São consideradas também as equações de conservação médias no volume da massa; movimento; energia e espécies químicas. Igualmente são considerados mecanismos de reação homogêneos e heterogêneos e as propriedades termofísicas do material sólido e do gás.

4.1.1 Modelo de pirólise

Para modelar a taxa de degradação térmica das partículas de carvão é considerado o modelo de duas reações paralelas concorrentes proposto por Kobayashi et al. (1976).

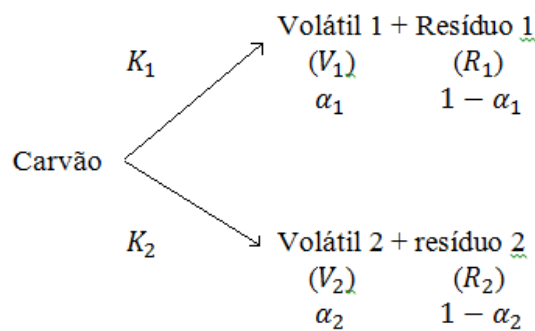


Figura 4.1 – Degradação térmica do carvão por meio do modelo de duas reações paralelas concorrentes.

Da Figura 3.1 temos que α_1 e α_2 são os coeficientes estequiométricos de massa. As taxas constantes são dadas por:

$$k_1 = B_1 \exp(-E_1/RT) \quad (4.1)$$

$$k_2 = B_2 \exp(-E_2/RT) \quad (4.2)$$

onde B_1 e B_2 são os fatores de frequência e E_1 e E_2 são as energias de ativação. A primeira reação assume-se dominante a temperaturas relativamente baixas. Em temperaturas elevadas assume-se que a segunda reação torna-se mais rápida do que a primeira. Para isso E_2 deve ser muito maior que E_1 . A perda de massa devido à pirólise é dada por:

$$\Delta W = \frac{m_{v_1} + m_{v_2}}{m_{c,o}} = \int_0^t (\alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2) e^{\int_0^t (k_1 + k_2) dt} dt \quad (4.3)$$

onde $m_{c,o}$ é a massa do carvão cru e $m_{v_1} + m_{v_2}$ é a massa dos voláteis.

No modelo, a taxa de liberação de massa é dependente da temperatura, de modo que a produção total de voláteis em altas taxas de aquecimento e temperaturas apresenta uma aproximação muito boa comparando com dados experimentais.

Cada uma das massas pode ser representada separadamente:

$$\frac{dm_{c,o}}{dt} = -(k_1 + k_2) m_{c,o} \quad (4.4)$$

$$\frac{d(m_{v_1} + m_{v_2})}{dt} = (\alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2) m_{c,o} \quad (4.5)$$

$$\frac{dm_c}{dt} = [(1 - \alpha_1)k_1 + (1 - \alpha_2)k_2] m_{c,o} \quad (4.6)$$

onde m_c é a massa do coque.

Os coeficientes estequiométricos, as energias de ativação e os fatores de frequência para carvão betuminoso, são valores encontrados experimentalmente para um carvão betuminoso no trabalho de Kobayashi et al. (1976) e são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Taxas de pirólise para carvão betuminoso usando o modelo de duas taxas paralelas concorrentes.

Combustível	α_1	α_2	E_1 (cal mol ⁻¹)	E_2 (cal mol ⁻¹)	B_1 (s ⁻¹)	B_2 (s ⁻¹)
Carvão betuminoso	0,3	1,0	25.000	40.000	2×10^5	$1,3 \times 10^7$

As taxas mostradas na Tabela 4.1 foram medidas para a combustão de carvão betuminoso em um ambiente O₂/N₂, porém, no trabalho desenvolvido por Guedea (2013), se conclui que a substituição de N₂ por CO₂ não tem maior influência na devolatilização, embora, as taxas experimentem uma ligeira diminuição.

4.1.2 Mecanismos de reação química

Entende-se a combustão como uma reação exotérmica de oxidação entre um combustível e um comburente. Nessa transforma-se a matéria na qual ocorrem mudanças qualitativas na composição química de uma ou mais substâncias reagentes resultando em um ou mais produtos. Essas transformações são chamadas de reações químicas às quais envolvem alterações relacionadas à mudança nas conectividades entre os átomos ou íons, na geometria das moléculas das espécies reagentes ou ainda na interconversão entre dois tipos de isômeros. Resumindo, pode-se afirmar que uma reação química é uma transformação da matéria em que pelo menos uma ligação química é criada ou desfeita.

Ao discorrer sobre uma reação química faz-se necessário compreender o que é um mecanismo de reação. Uma reação química é dita elementar quando as moléculas dos produtos se formam após uma única colisão entre as moléculas dos reagentes. Já uma reação não elementar é formada por duas ou mais etapas elementares. O mecanismo de reação é então o conjunto das fases ou estados que constituem uma reação química. Em outros termos é a sequência de reações elementares pela qual toda a mudança química ocorre (Smith e March, 1985).

Para a modelagem numérica computacional da combustão de uma partícula de carvão, a utilização de mecanismos detalhados torna-se impraticável, uma vez que, para cada espécie química considerada deve-se resolver uma equação de conservação (ou de transporte) (cunha, 2010). Dessa forma diversos autores propuseram mecanismos simplificados e assim mais adequados às simulações computacionais. A redução do esforço de computação se dá ao serem desconsideradas nesses mecanismos simplificados, etapas intermediárias da reação que não afetam os resultados que se deseja encontrar e uma redução do número de espécies envolvidas (Há e zhu, 1998).

Dezessete espécies químicas são consideradas nas simulações no presente trabalho; CH₄, CH₃, CO, CO₂, CH₂O, C₆H₆, CH₃O, C, H₂O, H₂O₂, H, H₂, HO₂, HCO, O, OH e O₂. O gás oxidante será representado por ar atmosférico (O₂/N₂) e diferentes misturas de O₂/CO₂ em proporções a serem definidas nas simulações. Uma vez aclarado isso, os mecanismos de reação usados nas simulações podem ser especificados a seguir.

4.1.2.1 Mecanismos de reações homogêneas

Durante a combustão, o oxidante e o combustível reagem para formar os produtos da combustão. Na fase de pirólise a partícula emite gases combustíveis que reagem com oxigênio na fase gasosa (reações homogêneas). Esse comportamento deve ser descrito através de mecanismos de reação detalhados que descrevam a cinética das reações químicas (Turns, 2000).

Como comentado anteriormente, o uso de mecanismos detalhados torna-se impraticável para este tipo de modelagem. Devido a isso, para o presente trabalho foi escolhido um mecanismo *skeletal*, que é um mecanismo derivado diretamente de um mecanismo detalhado, onde algumas reações e espécies consideradas menos importantes são suprimidas. Para modificar um mecanismo detalhado para proposição de um mecanismo *skeletal* faz-se uma ponderação entre a gama de aplicabilidade; a complexidade e a precisão do modelo em questão. O mecanismo *skeletal* também pode ser usado como base para a proposição de um mecanismo reduzido, como foi feito por Zhou e Mahalingam (2001). Porque o mecanismo *skeletal* ainda se baseia em passos elementares, esse pode ser utilizado na modelagem da combustão de carvão tanto em um ambiente com ar atmosférico quanto em condições de oxi-combustão.

Tabela 4.2 – Mecanismo *skeletal* para as reações totais das espécies leves (CH₄, O₂, CO, H₂, CO₂ e H₂O).

Coeficientes de taxa em forma de Arrhenius $k_f = AT^n e^{(-E/R_u T_g)}$				
Reações	A	E	n	
R1 $CH_3 + H_2O_2 \longleftrightarrow H_2O + CH_4$	$2,45 \times 10^1$	$5,180 \times 10^3$	2,470	
R2 $CO + O_2 \longleftrightarrow CO_2 + O$	$2,5 \times 10^9$	$4,780 \times 10^4$	0	
R3 $OH + OH \longleftrightarrow O + H_2O$	$3,57 \times 10^1$	$2,110 \times 10^3$	2,4	
R4 $CO + OH \longleftrightarrow CO_2 + H$	$1,00 \times 10^{10}$	$66,9 \times 10^6$	0	
$k_{R4} = A_1 T^{n_1} e^{(-E_1/R_u T_g)} + A_2 T^{n_2} e^{(-E_2/R_u T_g)}$	$1,01 \times 10^8$	$0,25 \times 10^6$	0	
$+ A_3 T^{n_3} e^{(-E_3/R_u T_g)}$	$9,03 \times 10^8$	$19,1 \times 10^6$	0	
R5 $H + O_2 \longleftrightarrow OH + O$	$2,65 \times 10^{13}$	$1,7041 \times 10^4$	-0,6707	
R6 $O + H_2 \longleftrightarrow OH + H$	$3,87 \times 10^1$	$6,260 \times 10^3$	2,7	
R7 $OH + H_2 \longleftrightarrow H_2O + H$	$2,16 \times 10^5$	$3,430 \times 10^3$	1,51	
R8 $O + O + M \longleftrightarrow M + O_2$	$1,2 \times 10^{11}$	0	-1	

Coeficientes de taxa em forma de Arrhenius $k_f = AT^n e^{(-E/R_u T_g)}$				
	Reações	A	E	n
R9	$H + H + M \longleftrightarrow H_2 + M$	$1,0 \times 10^{12}$	0	-1
R10	$CO + O + M \longleftrightarrow CO_2 + M$	$1,54 \times 10^9$	$1,25 \times 10^7$	0
R11	$H + OH + M \longleftrightarrow H_2O + M$	$2,20 \times 10^{16}$	0	-2
R12	$H + O_2 + M \longleftrightarrow HO_2 + M$	$2,8 \times 10^{12}$	0	-0,86
R13	$H + HO_2 \longleftrightarrow OH + OH$	$8,4 \times 10^{10}$	$6,35 \times 10^2$	0
R14	$H + HO_2 \longleftrightarrow H_2 + O_2$	$4,48 \times 10^{10}$	$1,068 \times 10^3$	0
R15	$OH + HO_2 \longleftrightarrow H_2O + O_2$	$1,45 \times 10^{10}$	$5,00 \times 10^2$	0
	$k_{R15} = A_1 T^{n_1} e^{(-E_1/R_u T_g)} + A_2 T^{n_2} e^{(-E_2/R_u T_g)}$	$5,0 \times 10^{12}$	$1,7330 \times 10^4$	0
R16	$O + HO_2 \longleftrightarrow OH + O_2$	$2,0 \times 10^{10}$	0	0
R17	$O + HO_2 \longleftrightarrow CO_2 + OH$	$1,5 \times 10^{11}$	$2,360 \times 10^4$	0
R18	$O + H + M \longleftrightarrow OH + M$	$5,0 \times 10^{11}$	0	-1
R19	$H + HO_2 \longleftrightarrow O + H_2O$	$3,97 \times 10^9$	$6,71 \times 10^2$	0
R20	$HO_2 + CH_3 \longleftrightarrow O_2 + CH_4$	$1,0 \times 10^9$	0	0
R21	$CH_4 + H \longrightarrow CH_3 + H_2$	$6,60 \times 10^5$	$1,0840 \times 10^4$	1,62
R22	$CH_4 + O \longrightarrow CH_3 + OH$	$1,02 \times 10^6$	$8,60 \times 10^3$	1,5
R23	$CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O$	$1,0 \times 10^5$	$3,120 \times 10^3$	1,6
R24	$CH_3 + O \longrightarrow CH_2O + H$	$5,06 \times 10^{10}$	0	0
R25	$CH_3 + OH \longrightarrow H_2 + CH_2O$	$8,0 \times 10^6$	$-1,755 \times 10^3$	0,5
R26	$CH_3 + H + M \longrightarrow CH_4 + M$	$1,39 \times 10^{10}$	$5,36 \times 10^2$	-0,534
R27	$CH_2O + H \longrightarrow HCO + H_2$	$5,74 \times 10^4$	$2,742 \times 10^3$	1,9
R28	$CH_2O + OH \longrightarrow HCO + H_2O$	$3,43 \times 10^6$	$4,47 \times 10^2$	1,18
R29	$HCO + H \longrightarrow CO + H_2$	$7,34 \times 10^{10}$	0	0
R30	$HCO + OH \longrightarrow CO + H_2O$	$5,00 \times 10^{10}$	0	0
R31	$HCO + O_2 \longleftrightarrow HO_2 + CO$	$1,35 \times 10^{10}$	$4,0 \times 10^2$	0
R32	$HCO + M \longleftrightarrow H + CO + M$	$1,87 \times 10^{11}$	$1,70 \times 10^4$	-1
R33	$CH_3 + O_2 \longrightarrow O + CH_3O$	$3,56 \times 10^{10}$	$3,048 \times 10^4$	0
R34	$CH_3O + M \longrightarrow CH_2O + H + M$	$2,4 \times 10^7$	$2,8812 \times 10^4$	0
R35	$H + CH_3O \longrightarrow H_2 + CH_2O$	$2,0 \times 10^{10}$	0	0
R36	$OH + CH_3O \longrightarrow H_2O + CH_2O$	$5,0 \times 10^9$	0	0
R37	$O + CH_3O \longrightarrow OH + CH_2O$	$1,0 \times 10^{10}$	0	0

Coeficientes de taxa em forma de Arrhenius $k_f = AT^n e^{(-E/R_u T_g)}$				
	Reações	A	E	n
R38	$CH_3O + O_2 \longrightarrow HO_2 + CH_2O$	$6,3 \times 10^7$	$2,60 \times 10^3$	0
R39	$HO_2 + HO_2 \longrightarrow O_2 + H_2O_2$	$1,30 \times 10^8$	$1,63 \times 10^3$	0
	$k_{R39} = A_1 T^{n_1} e^{(-E_1/R_u T_g)} + A_2 T^{n_2} e^{(-E_2/R_u T_g)}$	$4,2 \times 10^{11}$	$1,20 \times 10^4$	0
R40	$OH + OH \longrightarrow H_2O_2$	$7,4 \times 10^7$	0	-0,37
R41	$H + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2$	$1,21 \times 10^4$	$5,20 \times 10^3$	2
R42	$OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2$	$1,7 \times 10^{15}$	$2,941 \times 10^4$	0
	$k_{R39} = A_1 T^{n_1} e^{(-E_1/R_u T_g)} + A_2 T^{n_2} e^{(-E_2/R_u T_g)}$	$2,0 \times 10^9$	$4,27 \times 10^2$	0
R43	$H + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + OH$	$1,0 \times 10^{10}$	$3,60 \times 10^3$	0

As unidades estão dadas em kmol, s, m³, J, e K.

R_u é a constante universal dos gases com valor de 1,987 cal K⁻¹ mol⁻¹

T_g é a temperatura do gás

Por outro lado, o alcatrão é representado por C₆H₆. A oxidação parcial desse é apresentada pela reação R44 e é mostrada na Tabela 4.3. Para essa reação é utilizado um mecanismo global. As constantes para essa reação são dadas por Westbrook e Dryer (1984) na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Mecanismos global para a oxidação parcial do C₆H₆.

Reações	Combustível	Expressão de taxa
R4	$C_6H_6 + 3O_2 \longleftarrow \longrightarrow 6CO + 3H_2$	$\hat{R}_{C_6H_6} = -A_{C_6H_6} e^{(-E/R_u T_s)} [C_6H_6]^{-0,1} [O_2]^{1,85}$

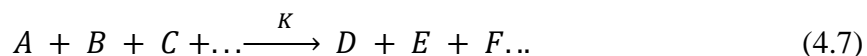
Unidades em kmol, s, m³, J, e K.

Tabela 4.4 – Contantes para as reação apresentada na Tabela 4.2.

Parâmetros das constantes de taxa	Expressão de taxa
$A_{C_6H_6} = 2,30 \times 10^9$ (kmol m ⁻³) ⁰ s ⁻¹ $E_{CH_4}/R_u = 15,00 \times 10^3$ (k)	Westbrook e Dryer (1984)

As leis termodinâmicas permitem a determinação do estado de equilíbrio de um sistema de reação química. Assume-se que as reações químicas são rápidas em comparação com outros processo, como difusão ou condução de calor. Na maioria dos casos, no entanto, as reações químicas ocorrem em escalas de tempo comparável com a do processo de transporte molecular. Portanto, é necessária informação sobre a velocidade e

comportamento das reações químicas. Para um mecanismo skeletal como mostrado na Tabela 4.2, as reações presentes nele podem ser descritas como Warnatz et al. (2006):



onde A, B, C, ... são as diferentes espécies envolvidas na reação. Olhando o consumo da espécie A, a taxa de reação pode ser expressa como:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (4.8)$$

onde k é o coeficiente de taxa da reação e a, b, c, \dots são as ordens das reações de cada espécie.

Frequentemente algumas espécies estão em excesso. Nesse caso as concentrações dessas não mudam de maneira perceptível. Se $[B]$ e $[C]$ permanecerem quase constantes durante a reação, um coeficiente de taxa eficaz pode ser gerado a partir do coeficiente de taxa e a concentração quase constante da espécie em excesso, e, usando $k_{exp} = k \cdot [B]^b [C]^c \dots$, é obtida a seguinte equação como uma versão simplificada da equação (4.8) (Warnatz et al., 2006).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{exp} [A]^a \quad (4.9)$$

A mudança no tempo da concentração da espécie A é calculada por meio da integração da passada equação diferencial, como será mostrado a seguir para os casos mais típicos (Warnatz et al., 2006).

Para uma reação, onde $a = 1$, a integração da equação (4.9) produz um comportamento temporal de primeira ordem expresso como:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_{exp}(t - t_0) \quad (4.10)$$

onde $[A]_0$ e $[A]_t$ são as concentrações da espécie A em um tempo t_0 e t , respectivamente.

Conforme 4.7 é obtida a equação do comportamento temporal para a reação de segunda ordem, onde $a = 2$:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = -k_{exp}(t - t_0) \quad (4.11)$$

E o comportamento temporal para a reação de terceira ordem com $a = 3$, é dado como:

$$\frac{1}{[A]_t^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_{exp}(t - t_0) \quad (4.12)$$

Algumas das reações apresentadas no mecanismo skeletal mostrado na Tabela 4.1 se dão nas duas direções. Para isso é necessário calcular o coeficiente de taxa reversa para cada uma destas reações. Assumindo a reação da equação (4.7) como uma reação que se apresenta nas duas direções e analogamente à equação (4.8), pode-se assumir o seguinte (Warnatz et al., 2006):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r [D]^d [E]^e [F]^f \dots \quad (4.13)$$

onde k_r é a coeficiente de taxa reversa (da direita para esquerda) e k_f é o coeficiente de taxa que vai de esquerda para a direita. Para um equilíbrio químico tem-se:

$$k_f [A]^a [B]^b [C]^c \dots = + K_r [D]^d [E]^e [F]^f \dots \quad (4.14)$$

Ou

$$\frac{[D]^d [E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b [C]^c} = \frac{k_f}{k_r} \quad (4.15)$$

Da equação (4.15), a expressão da esquerda corresponde ao equilíbrio constante da reação, que pode ser chamado como k_c igualmente mostrado por Warnatz et al. (2006):

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} \quad (4.16)$$

4.1.2.2 Mecanismos de reações heterogêneas

Na combustão de sólidos apresentam-se reações heterogêneas que envolvem espécies químicas em diferentes estados físicos (Turns, 2000). Na queima de carvão e biomassa, ocorrem reações heterogêneas entre gases reagentes (oxidação ou gaseificação) e espécies químicas da fase condensada, sendo o carbono a espécie majoritária. Essas reações heterogêneas são eminentemente reações de superfície, por isso são normalmente expressas em $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$, porém, em sólidos porosos como é o caso do carvão, gases reagentes podem fluir e reagir no interior da área interna definida pelos canais (Cremasco, 2002) onde geralmente essa área é muito maior do que a sua superfície externa.

São empregados mecanismos de reação globais para as reações heterogêneas. Aqueles mecanismos são apresentados na Tabela 4.5 e suas respectivas taxas são apresentadas na Tabela 4.6. Os produtos principais das reações heterogêneas do carbono com O₂ são CO e CO₂ (oxidação do coque), isso é representado pela reação exotérmica R45. No interior de uma partícula em combustão também ocorrem reações heterogêneas do carbono com CO₂ (gasificação do coque), o qual é representado pela reação R46. Mais um caso pode-se apresentar depois de acontecida a pirólise e é a reação do carbono com água, o qual pode gerar dióxido de carbono e hidrogênio. Essa última reação é representada como R47. As constantes da taxa para a reação R45 são dadas por Ulzama (2007) e das reações R46 e R47 são dadas por Dutta et al. (2004).

Nas medições realizadas para dois carvões no trabalho de Shaddix et al. (2009), reportaram que as taxas cinéticas da combustão de coque são um pouco menores ao substituir o N₂ por CO₂ na combustão de carvão. No entanto, as análises dos dados para partículas únicas mostram que a taxa cinética de oxidação do coque é nominalmente a mesma na presença de CO₂ ou N₂ (Scheffknecht et al., 2011)

Tabela 4.5 – Mecanismos globais para as reações heterogêneas.

Reações	Combustível
R45	$V_{C,C-O_2} C + O_2 \xrightarrow{k_{C-O_2}} 2 (V_{C,C-O_2} - 1) CO + (2 - V_{C,C-O_2}) CO_2$
R46	$C + CO_2 \xrightarrow{k_{C-CO_2}} 2 CO$
R47	$C + H_2O \xrightarrow{k_{C-H_2O}} CO + H_2$

Na reação R6, o CO e CO₂ são reconhecidos como produtos primários. Para o carvão a razão do produto CO/CO₂, nomeada de η , é correlacionada através da relação de Arthur (1951): $\eta = 2500 e^{-3070/T_s}$. O coeficiente estequiométrico do carbono é calculado como: $v_{C,C-O_2} = 2 \left(\frac{\eta+1}{\eta+2} \right)$.

Tabela 4.6 – Taxas das reações heterogêneas.

Expressão de taxa intrínseca (kmol m ⁻² s ⁻¹)	Fonte
$\hat{R}_{C-O_2} = K_{C-O_2} C_{O_2} = 7 \times 10^5 e^{-1,6 \times 10^5 / 8,315 T_s} C_{O_2}$	Ulzama (2007)
$\hat{R}_{C-CO_2} = K_{C-CO_2} C_{CO_2}^{0,5} = 4,364 \times 10^3 e^{-2,9844 \times 10^4 / T_s} C_{CO_2}$	Dutta et al. (1977)
$\hat{R}_{C-H_2O} = K_{C-H_2O} C_{H_2O}^{0,5} = 4,364 \times 10^3 e^{-2,9844 \times 10^4 / T_s} C_{H_2O}^{0,5}$	Dutta et al. (1977)

Em um mecanismo global é assumido que os reagentes são convertidos nos produtos finais em um passo único irreversível, como proposto por Law (2006):



4.1.3 Equações de conservação médias no volume

Para modelagem do caso de combustão devem ser levadas em conta as equações de conservação de quantidade de movimento, conservação de massa, conservação da energia e conservação de espécies químicas. Para nosso caso de combustão, considerando um meio poroso, essas equações são calculadas usando o método de média volumétrica, o qual conduzirá a resultados independentes do tempo e da posição no meio poroso. As equações são apresentadas a seguir.

4.1.3.1 Equações médias de conservação de massa e conservação da quantidade de movimento

A equação de conservação da massa e a equação de conservação da quantidade de movimento, para escoamento incompressível e fluido newtoniano, podem ser escritas como (Whitaker, 2005):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = \varepsilon \dot{\omega}_{pir} + \varepsilon \sum_{k=1}^{N_{R,s}} \dot{\omega}_{s,k} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \mathbf{u}}{\varepsilon} \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\rho \mathbf{u} \mathbf{u}}{\varepsilon^2} \right) = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \left(\frac{\mu_e \nabla \mathbf{u}}{\varepsilon} \right) + (\nabla p)_p \quad (4.19)$$

O termo $\dot{\omega}_{pir}$ representa a fonte de massa devido à degradação térmica do meio sólido e o termo $\sum_{k=1}^{N_{R,s}} \dot{\omega}_{s,k}$ é a taxa líquida de produção de espécies k devido as reações heterogêneas. O termo $\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho)$ representa a acumulação de massa presente no processo, onde ε e ρ são a porosidade do meio sólido e massa específica, respectivamente. Finalmente, o termo $\nabla \cdot (\rho \mathbf{u})$ representa a advecção, onde \mathbf{u} é o vetor velocidade.

O termo $(\nabla p)_p$ da equação (4.19) representa a força de arrasto exercida pela fase sólida, e pode ser resolvido como:

$$(\nabla p)_p = -\frac{\mu_g}{K} \mathbf{u} - C_F \frac{\rho}{\sqrt{K} \varepsilon^{3/2}} |\mathbf{u}| \mathbf{u} \quad (4.20)$$

onde a permeabilidade K tem unidade de comprimento quadrado ou unidade de Darcy ($0,987 \times 10^{-12} \text{ m}^2$). A velocidade \mathbf{u} não é uma velocidade física, mas é uma velocidade transversal baseada na seção transversal completa do meio. $|\mathbf{u}| = \sqrt{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}}$, denota a magnitude da velocidade de Darcy e C_F é o coeficiente de Forchheimer, geralmente obtido de maneira semiempírica.

Os termos $\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \mathbf{u}}{\varepsilon} \right)$ e $\nabla \cdot \left(\frac{\rho \mathbf{u} \mathbf{u}}{\varepsilon^2} \right)$ representam a acumulação e advecção respectivamente na equação de conservação de quantidade de movimento (4.19), igual ao expressado anteriormente para a equação (4.18). Mas diferentemente à equação (4.18), para a equação (4.19) também deve ser contabilizado o termo difusivo $\nabla \cdot \left(\frac{\mu_e \nabla \mathbf{u}}{\varepsilon} \right)$, onde μ_e é viscosidade efetiva para o meio poroso do modelo de Brinkman ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

4.1.3.2 Equação média de conservação da energia

A equação de conservação da energia, média no volume para um meio poroso e que considera o equilíbrio térmico entre as fases é dada como (Viskanta, 2005):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_p T_g) + \nabla \cdot (\rho_g c_{p,g} \mathbf{u} T_g) = \nabla \cdot (k \nabla T_g) + S_{T,g} \quad (4.21)$$

onde as propriedades térmicas da equação da energia são ρc_p e k e são calculadas da seguinte forma:

$$\rho c_p = (1 - \varepsilon) \rho_{s,l} c_{p,s} + \varepsilon \rho_g c_{p,g} \quad (4.22)$$

$$k = (1 - \varepsilon) k_s + \varepsilon k_g + k_{rad} \quad (4.23)$$

E $c_{p,g}$ e k_g são calor específico e condutividade térmica do material gasoso e $c_{p,s}$ e k_s são calor específico e condutividade térmica do material sólido. $\rho_{s,l}$ é a massa específica intrínseca do material sólido. O efeito da transferência de calor radiativa foi incorporado através do aumento da condutividade k_{rad} .

Os termos $\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho c_p T_g)$, $\nabla \cdot (\rho c_{p,g} \mathbf{u} T_g)$ do lado esquerdo da equação, representam a acumulação e advecção de energia. E os termos $\nabla \cdot (k \nabla T_g)$ e $S_{T,g}$ representam a difusão e geração. Esse último termo é referenciado do termo fonte e é dado como:

$$S_{T,g} = -\varepsilon \sum_{k=1}^{N_{sp}} \dot{\omega}_{g,k} h_k + Q_{rad} + \varepsilon \dot{\omega}_{pir} H_{pir} + \varepsilon \sum_{k=1}^{N_{R,s}} \dot{\omega}_{s,k} H_k \quad (4.24)$$

O termo $\varepsilon \sum_{k=1}^{N_{sp}} \dot{\omega}_{g,k} h_k$ representa a geração de calor devido às reações químicas homogêneas. Já os termos $\dot{\omega}_{pir} H_{pir}$ e $\sum_{k=1}^{N_{R,s}} \dot{\omega}_{s,k} H_k$ representam fontes de energia devido à pirólise e às reações heterogêneas, respectivamente. H_{pir} é o calor de reação devido à pirólise e H_k é calor de reação devido às reações heterogêneas. O termo Q_{rad} representa potência radiativa trocada entre o meio ambiente e pode ser expressa da seguinte forma:

$$Q_{rad} = A_{sup} \sigma \varepsilon_{rad} (T_{rad}^4 - T_s^4) \quad (4.25)$$

Pode ser expressa dessa forma, assumido a uma temperatura de referencia T_{rad} , e o meio poroso. Essa troca se dá através da interface entre os meios, por isso só fornece potência para os nós localizados nessa posição. onde A_{sup} é a área superficial que envolve a partícula e os parâmetros σ e ε_{rad} são a constante de Stefan-Boltzmann (W/m^2K^4) e emissividade radiativa da partícula, respectivamente.

4.1.3.3 Equação a média da conservação de espécies

A equação de conservação das espécies químicas, média no volume para um meio poroso, é dada como (Viskanta, 2005):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) = -\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{J}_k) + \varepsilon \dot{\omega}_{g,k} + \varepsilon f_{pir,k} \dot{\omega}_{pir} + \varepsilon \dot{\omega}_{s,k}, \quad k = 1, 2, \dots, N_{sp} \quad (4.26)$$

onde $\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho Y_i)$ é o termo de acumulação temporal, $\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i)$ é o termo advectivo e $\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{J}_k)$ é o termo associado à difusão das espécies. Os termos $\dot{\omega}_{g,k}$, $f_{pir,k} \dot{\omega}_{pir}$ e $\varepsilon \dot{\omega}_{s,k}$ são fontes para cada espécie k (geração ou destruição de massa) devido as reações homogêneas; pirólise e reações heterogêneas, respectivamente. A lei de Fick será utilizada na aproximação do fluxo de difusão das espécies:

$$\mathbf{J}_k = -\rho D_{k,eff} \nabla Y_k + Y_k \mathbf{J}_c \quad (4.27)$$

onde o termo \mathbf{J}_c é uma correlação de fluxo que segue a proposta de Curtiss e Hirschfelder (1949):

$$\mathbf{J}_c = -\sum_{k=1}^{N_{sp}} (-\rho D_{k,eff} \nabla Y_k) \quad (4.28)$$

A massa de gás gerada devido à pirólise será dividida entre seis espécies: no H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ e C₆H₆. Nesse caso CH₄ representa qualquer hidrocarboneto leve e C₆H₆ representa o alcatrão. O termo $f_{pir,k}$, presente na equação 4.26, representa a fração de massa de cada uma das seis espécies geradas devido à pirólise. Os valores dessas frações foram calculados com base no trabalho de Thunman et al. (2001).

4.1.4 Propriedades termofísicas da fase gasosa

As propriedades termofísicas são calculadas como função da temperatura e composição da mistura. O modelo de gases ideais é utilizado para relacionar a massa específica da mistura de gases com a temperatura:

$$\rho = (p\bar{W}_g)/(R_u T_g) \quad (4.29)$$

O peso molecular da mistura de gases \bar{W}_g é obtido a partir da composição dos gases da seguinte forma:

$$\bar{W}_g = (\sum_{k=1}^{N_{sp}} Y_k/W_k)^{-1} \quad (4.30)$$

onde Y_k e W_k são a fração de massa e o peso molecular de uma determinada espécie k , respectivamente.

A entalpia específica presente na equação (4.24) é calculada como:

$$h = \sum_{k=1}^N Y_k \bar{h}_k W_k \quad (4.31)$$

onde a entalpia molar de cada componente é função da temperatura sendo obtida da seguinte forma:

$$\bar{h}_i = \bar{h}_{g,k}^{0,298} + \int_{298}^T \bar{c}_{p,k} dT \quad (4.32)$$

O calor específico da mistura de gases à pressão constante pode ser obtido como:

$$c_p = \sum_{k=1}^N Y_k \bar{c}_{p,k} W_k \quad (4.33)$$

O calor específico das espécies individuais, presente nas equações (4.32) e (4.33), é calculado em função da temperatura pela seguinte relação: onde as constantes são retiradas de Turns (2004):

$$\bar{c}_{p,k} = aT_g + bT_g^2 + cT_g^3 + dT_g^4 \quad (4.34)$$

A viscosidade e a condutividade térmica da mistura de gases são calculadas com base nos componentes puros da mistura (Bird *et al.*, 2001):

$$\mu_g = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \frac{Y_k \mu_k}{\sum_{k=1}^{N_{sp}} Y_j \Theta_{kj}} \quad (4.35)$$

$$k_g = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \frac{Y_k k_k}{\sum_{k=1}^{N_{sp}} Y_j \Theta_{kj}} \quad (4.36)$$

onde Θ_{kj} é calculada conforme Bird *et al.* (2001) como:

$$\Theta_{kj} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{W_{gk}}{W_{gj}} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}} \left(\frac{W_{gj}}{W_{gk}} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad (4.37)$$

onde $W_{g,k}$ e $W_{g,j}$ são dados em (kg kmol⁻¹) e representam o peso molecular da espécie gasosa k e o peso atómico do elemento sólido.

A difusão *bulk* e a difusão Knudsen podem contribuir para o transporte de massa dentro da estrutura porosa. O efeito combinado dos dois mecanismos de difusão descritos pode ser condensado em um coeficiente de difusão efetivo, $D_{k,eff}$, expresso como:

$$1/D_{k,eff} = (\tau/\varepsilon)(1/D_{km} + D_{K,k}) \quad (4.38)$$

onde: D_{km} e $D_{K,k}$ representam o coeficiente de difusão *bulk* da espécie k e o coeficiente de difusão Knudsen, respectivamente.

O coeficiente de difusão *bulk* do componente k na mistura pode ser calculado da seguinte forma (Turns, 2000):

$$D_{km} = (1 - X_k) \left(\sum_{\substack{j=2 \\ j \neq k}}^{N_{sp}} \frac{X_j}{D_{kj}} \right)^{-1} \quad (4.39)$$

A difusividade binária, D_{kj} , é calculada pela equação de Chapman-Enskog expressa por Bird *et al.* (2001):

$$D_{kj} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T_g^{3/2}}{p \sigma_{kj}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{W_{g,k}} + \frac{1}{W_{g,j}} \right) \quad (4.40)$$

onde $\sigma_{kj}^2 = (\sigma_k + \sigma_j)/2$, o diâmetro de colisão σ_k , é função da energia potencial de atração/repulsão entre duas moléculas, seu valor será tomado da literatura. E Ω_D é a Integral de colisão para gases apolares para a difusividade.

4.1.5 Propriedades termofísicas da fase sólida

A condutividade térmica do material sólido será calculada como:

$$k_s = \eta_{cs} k_{cs} + \eta_{cinza} k_{cinza} \quad (4.41)$$

onde k_{cs} e k_{cinza} são as condutividades do combustível sólido e da cinza, respectivamente. E m_s , m_{cs} e m_{cinza} são as massa de sólido, massa de combustível sólido e massa de cinzas, respectivamente. Adicionalmente $\eta_{cs} = m_{cs}/m_s$, $\eta_{cinza} = m_{cinza}/m_s$. E $k_{cinza} = 6,18 \times 10^{-4} T + 1,2$.

A condutividade do combustível sólido foi calculada com a equação proposta por Atkinson e Merrick (1982):

$$k_{cs} (\rho_{s,l}/4511)^{3,5} T^{0,5} \quad (4.42)$$

A condutividade radiativa:

$$k_{rad} = 4\sigma \varepsilon_{rad} d_p T_s^3 \quad (4.43)$$

onde σ é constante de Stefan-Boltzmann, d_p é o tamanho dos maiores poros.

O calor específico do sólido, considerando o efeito da cinza, será contabilizado por:

$$c_{p,s} = \eta_{cs} c_{p,cs} + \eta_{cinza} c_{p,cinza} \quad (4.44)$$

onde $c_{p,cs}$ e $c_{p,cinza}$ são os calores específicos do combustível sólido e da cinza, respectivamente. Esses calores específicos serão calculados das equações $c_{p,cinza} = 593,3 + 0,586 T_s$.

O calor específico do combustível sólido, em base seca e isenta de cinzas, foi calculado com a equação proposta por Merrick (1982):

$$c_{p,cs} = (Ru/\bar{W}_s)[g_1(380T_s^{-1}) + 2g_1(1800T_s^{-1})] \quad (4.45)$$

onde $g_1(X) = (X^2 e^X)(e^X - 1)^{-2}$ e o parâmetro \bar{W}_s representa o peso atômico médio do sólido.

A permeabilidade será calculada em função da porosidade (ε) como (Bliek et al., 1985):

$$K = (1 \times 10^{-13} \varepsilon^3) / (1 - \varepsilon)^2 \quad (4.46)$$

4.1.6 Estrutura Porosa do Sólido

Uma partícula de carvão pode ser considerada como uma estrutura porosa com canais internos de tamanhos e formas diferentes. Somente parte de uma estrutura porosa é sólida. A fração de volume de vazios de um sólido é chamada de porosidade, definida como:

$$\varepsilon \equiv V_g / V_T \quad (4.47)$$

onde: V_g é o volume de vazios que pode ser ocupado por gás na estrutura porosa e V_T é o volume total (volume de vazios + volume de sólido).

A área superficial específica (m^2/m^3) é uma das principais características do meio poroso, definida como:

$$S = \frac{A_s}{V_T} \quad (4.48)$$

onde A_s é a área superficial.

A fração de volume de material sólido ($1 - \varepsilon$) pode ser dividida entre os componentes do sólido: fração de volume de cinza, fração de volume combustível sólido e fração de volume de coque, representados respectivamente por X_{cinza} , X_{cs} , X_c . Assim

$$(1 - \varepsilon) = X_{cinza} + X_{cs} + X_c \quad (4.49)$$

Ou seja, a porosidade pode ser calculada pelas frações de volume dos constituintes do sólido. E as frações de volume podem ser calculadas em função da variação da massa:

$$X_i = m_i/(\rho_{i,l}V_T) \quad (4.50)$$

onde i pode ser cinza, ou combustível sólido (cs), ou material carbônico (c). Assim pode-se definir: $\rho_{cs,l}$ é a massa específica intrínseca de combustível sólido (para o carvão betuminoso colombiano $\sim 1429\text{kg/m}^3$, tomado de Rojas e Barraza (2007); $\rho_{cinza,l}$ é a massa específica intrínseca de cinza, tomado de Cunha (2010) e $\rho_{c,l}$ é a massa específica intrínseca de coque (resíduo de carbono formado pela pirólise, aproximadamente igual a do carbono puro $\sim 2200\text{kg/m}^3$). No presente trabalho considera-se que $\rho_{cinza,l}$, $\rho_{cs,l}$ e $\rho_{c,l}$ não variam com a conversão de material sólido.

A massa de cada volume de controle que compõe a partícula sólida é calculada como:

$$m_s = \rho_{s,l}(1 - \varepsilon)V_T = \underbrace{\rho_{cs,l}X_{cs}V_T}_{\text{massa de combustível sólido}} + \underbrace{\rho_{c,l}X_cV_T}_{\text{massa de coque}} + \underbrace{\rho_{cinza,l}X_{cinza}V_T}_{\text{massa de cinza}} \quad (4.51)$$

4.2 COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO CARVÃO ESTUDADO

4.2.1 Carvão estudado

O carvão analisado neste trabalho é um carvão do norte da Colômbia, especificamente da mina *Cerrejón* localizada no Estado da *Gaujira* como se ilustra na Figura 4.2. Atualmente essa é a maior mina de carvão a céu aberto do mundo em extensão e tem as maiores reservas medidas de carvão na América Latina. Essa mina abarca uma extensão de 69.000 hectares e produz 32 milhões de toneladas de carvão térmico ao ano. Tem uma ferrovia de 150 quilômetros de extensão e um porto marítimo capaz de receber navios de até 180 mil toneladas de capacidade. Ela emprega 10 mil pessoas, das quais mais de 99% são de nacionalidade colombiana, é o maior exportador privado e um dos maiores contribuintes na Colômbia (Cerrejón, 2012).

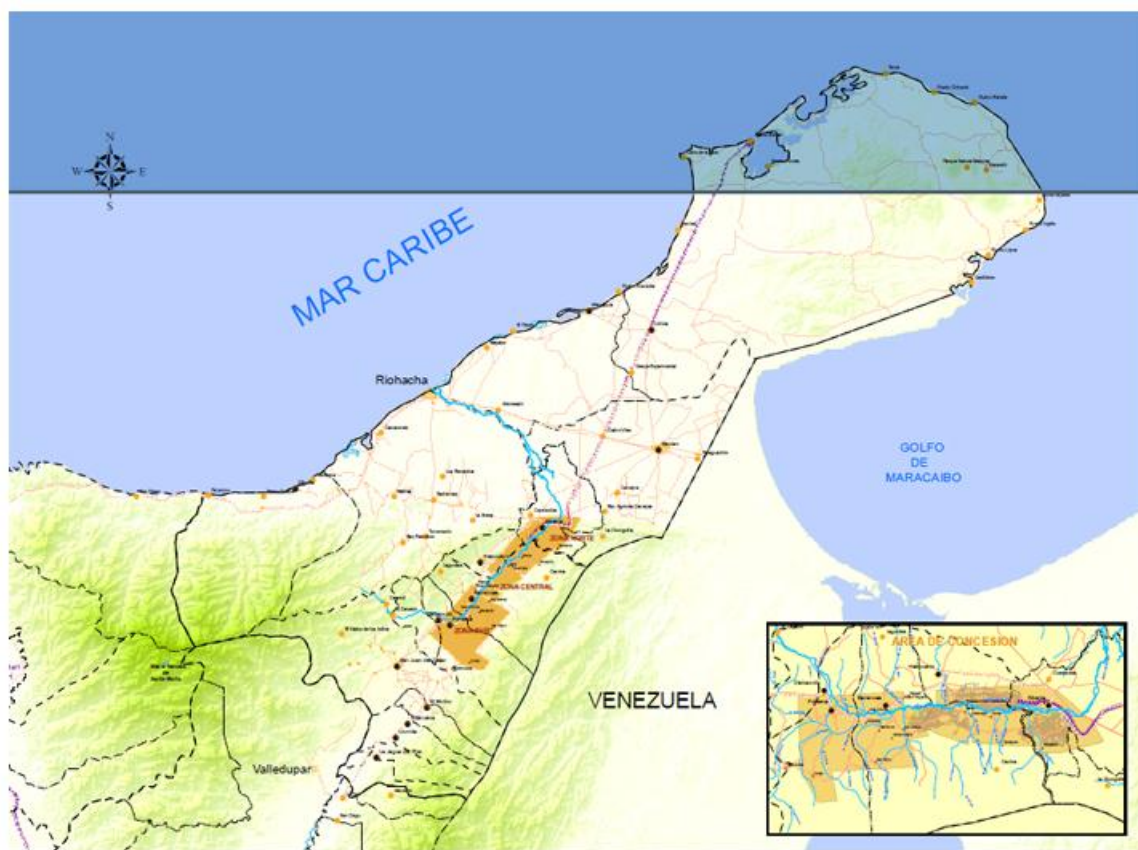


Figura 4.2 – Localização da mina do Cerrejón no mapa do norte da Colômbia (Tomada – Cerrejón, 2012).

Entre as minas colombianas destaca-se outra também no norte da Colômbia no Estado do Cesar. Apesar dessa mina, ter maiores reservas por explorar, melhor qualidade do carvão e de serem os maiores produtores de carvão atuais da Colômbia, o carvão do *cerrejón* foi escolhido para ser estudado neste trabalho, por ser o *Cerrejón* uma empresa reconhecida por seus programas sociais e ambientais e ter muito mais tempo no mercado nacional e internacionalmente, daí uma maior facilidade para a obtenção das propriedades e composição desse carvão na literatura.

O carvão do *cerrejón* é um dos carvões Colombianos de menor qualidade, já que no centro e em algumas partes do norte da Colômbia, encontram-se carvões antracitos ou betuminosos de excelente qualidade. Esse carvão apenas consegue-se localizar no grupo de carvões Betuminosos de altos voláteis C, segundo a classificação dos diferentes ranques de carvão mostrada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Características de diferentes ranques de carvão (Modificado - UPME, 2012).

Carvão	Limites de carbono fixo (%) ^a		Poder calorífico (cal/gr) ^a		Análise elementar		
	>	<	>	<	C(%) ^b	H(%) ^b	O(%) ^b
Antracito					90-97	3-5	1-3
Meta-Antracito	98						
Antracito	92	98					
Semi-Antracito	86	92					
Betuminoso					85-90	4-5	5-10
Baixo volátil	78	86					
Meio volátil	69	78					
Alto volátil A		69	7.780				
Alto volátil B			7.220	7.780			
Alto volátil C			6.380	7.220			
Sub-betuminoso					75-85	5	10-20
Sub-betuminoso A			5.830	6.380			
Sub-betuminoso B			5.280	5.830			
Sub-betuminoso C			4.160	5.280			
Linhito							
Linhito A			3.500	4.160	70-75	4-5	20-25
Linhito B				3.500	50-60	5-6	35-40

^a base isenta de cinzas, ^b base seca e isenta de cinzas

4.2.2 Composição e propriedades do carvão

Para estudar o comportamento do carvão em um ambiente de combustão, é importante conhecer a composição e propriedades deste. Existem dois tipos de análise para caracterizar os carvões e em geral os combustíveis carbônicos, que são: análise elementar (Tabela 4.9) e imediata (Tabela 4.8). Na primeira se determinam as quantidades dos elementos que conformam o carvão, como: carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre. Na segunda são determinadas as quantidades de carbono fixo, umidade, material volátil e cinzas. Os dados das Tabelas 4.8 e 4.9 são tomados de Rojas e Barraza (2007).

Tabela 4.8 – Análise imediata.

Umidade (%)	% bs			% bsic	
	Voláteis	Carbano fixo	Cinzas	Voláteis	Carbano fixo
8,77	35,6	52,8	11,6	40,3	59,7

% bs: Porcentagem em base seca

%bslc: Porcentagem em base seca e isenta de cinzas

Tabela 4.9 – Análise Elementar.

% Carbono	% Hidrogênio	% Nitrogênio	% Enxofre	% Oxigênio
82,4	5,9	1,3	0,9	9,5

O poder calorífico do carvão é umas das suas propriedades mais importantes, já que é a quantidade de energia por unidade de massa liberada na oxidação. Isso é precisamente a primeira coisa que atendem as empresas geradoras de energia à base de carvão na hora de comprar o material. Além de tudo é uma propriedade que tem que ser levada em conta nas modelações de combustão. No trabalho (UPME, 2012), são tabulados todos os carvões colombianos com seus respectivos poderes caloríficos. A Tabela 4.10 ilustra essa propriedade para o carvão do *cerrejón* com as diferentes unidades que se trabalha no meio.

Tabela 4.10 – Poder calorífico do carvão.

Unidades	BTU/lb	MJ/kg	kcal/kg
Poder Calorífico	11.586	27	6.440

Igualmente, para as modelações são indispensáveis outras propriedades físicas do carvão tais como: massa específica intrínseca, porosidade, volume do poro e área superficial específica. Essas propriedades são apresentadas na Tabela 4.11, e são tomadas de Rojas e Barraza (2007), com exceção da área superficial específica e do volume dos poros, os quais são valores estimados.

Tabela 4.11 – Propriedades físicas do carvão.

Massa específica intrínseca, g/cm ³	Porosidade, %	Volume total do poro, g/cm ³	Área superficial específica, m ² /m ³	Diâmetro dos poros m
1,429 ± 0,001	54,5	0,838	13,16 ± 0,14	1x10 ⁻⁶

4.3 SOLUÇÃO NUMÉRICA

4.3.1 Solução numérica das equações de conservação

As simulações numéricas são realizadas com uma versão do código de dinâmica dos fluidos computacional desenvolvido em Cunha (2010). Nesse código as equações diferenciais de conservação são discretizadas seguindo o método de volumes de controle baseado em elementos. Um esquema implícito de primeira ordem (método de Euler) é utilizado na discretização do termo temporal, um esquema de interpolação exponencial upwind, conhecido como FLO, é utilizado na discretização dos termos advectivos, um esquema de interpolação linear é utilizado na discretização dos termos difusivos e um esquema de interpolação mista, é proposto para minimizar, ou mesmo eliminar, a inconsistência gerada com relação à interpolação de velocidade, que consiste na definição das componentes da velocidade de convecção de massa como uma combinação das velocidades obtidas pelas funções de interpolação FLO (*upwind*) e Linear. As equações algébricas resultantes da discretização são resolvidas através de um método de solução direta disponível no Matlab. As equações são resolvidas de forma segregada, similar ao que é descrito pelo algoritmo SIMPLE de Patankar (1980). As malhas numéricas utilizadas nas discretizações são do tipo não estruturada, construídas com base em elementos triangulares de três nós. A malha de volumes de controle é obtida a partir da malha de elementos através do método das medianas, que consiste basicamente na definição de subvolumes de controles, internos aos elementos, através da ligação de pontos localizados no baricentro dos elementos aos pontos médios das faces dos elementos. O volume de controle poligonal é então formado pela união de vários subvolumes de controle que compartilham um mesmo nó. É nesse nó central que as variáveis dependentes são armazenadas. Finalmente, o código utiliza precisão dupla em todos os cálculos.

É importante esclarecer que o código usado neste trabalho é desenvolvido com base em uma série de hipóteses que tornam o problema numericamente tratável. As hipóteses encontram-se no item 3.1 do trabalho realizado em Cunha (2010). Para o presente trabalho não são aplicadas todas as hipóteses apresentadas em tal trabalho já que a partícula de carvão é considerada seca, portanto não é levada em conta a secagem da partícula. Para este trabalho então é rejeitada a questão número onze das hipóteses consideradas em Cunha (2010), já que fala de como é tratada a umidade das partículas e a questão número seis é parcialmente aplicável, já que para a conversão de massa são considerados apenas a

pirólise, oxidação e gaseificação da partícula e no trabalho de cunha (2010) é considerada a secagem além dos outros processos já descritos.

4.3.2 Alguns detalhes sobre o código de simulação

O código numérico de solução utiliza a técnica de divisão de operações para resolver o problema de combustão. O problema original é dividido em dois passos fracionados: um passo fracionado de reação química $\phi_{adv-difus\tilde{a}t0}^{rea\tilde{c}\tilde{a}o,t0} \xrightarrow{rea\tilde{c}\tilde{a}o} \phi_{adv-difus\tilde{a}t0}^{rea\tilde{c}\tilde{a}o,t0+\Delta t}$ e um passo fracionário devido advecção-difusão $\phi_{adv-difus\tilde{a}t0}^{rea\tilde{c}\tilde{a}o,t0+\Delta t} \xrightarrow{adv-difus\tilde{a}o} \phi_{adv-difus\tilde{a}t0+\Delta t}^{rea\tilde{c}\tilde{a}o,t0+\Delta t}$. Em cada passo fracionado uma técnica numérica diferente é utilizada. O método de Euler explícito é utilizado para resolver o passo de reação química e o método de Euler implícito é empregado na solução do passo de advecção-difusão. De modo geral:

$$\phi_{adv-difus\tilde{a}t0}^{rea\tilde{c}\tilde{a}o,t0} \xrightarrow{rea\tilde{c}\tilde{a}o} \phi_{adv-difus\tilde{a}t0}^{rea\tilde{c}\tilde{a}o,t0+\Delta t} \xrightarrow{adv-difus\tilde{a}o} \phi_{adv-difus\tilde{a}t0+\Delta t}^{rea\tilde{c}\tilde{a}o,t0+\Delta t} \quad (4.52)$$

4.3.2.1 Condições de contorno

Somente duas condições de contorno estão disponíveis no código: Variável fixa (condição de dirichlet) ou gradiente fixo (condição de contorno de neumann). Os nós que terão valores ou gradientes fixos são estabelecidos no início da simulação. Para o caso do presente trabalho os nós com valores fixos são identificados de CF na Figura 4.3 (a). Já os nós com derivadas fixas são marcados de DF (ver Figura 4.3 (b)).

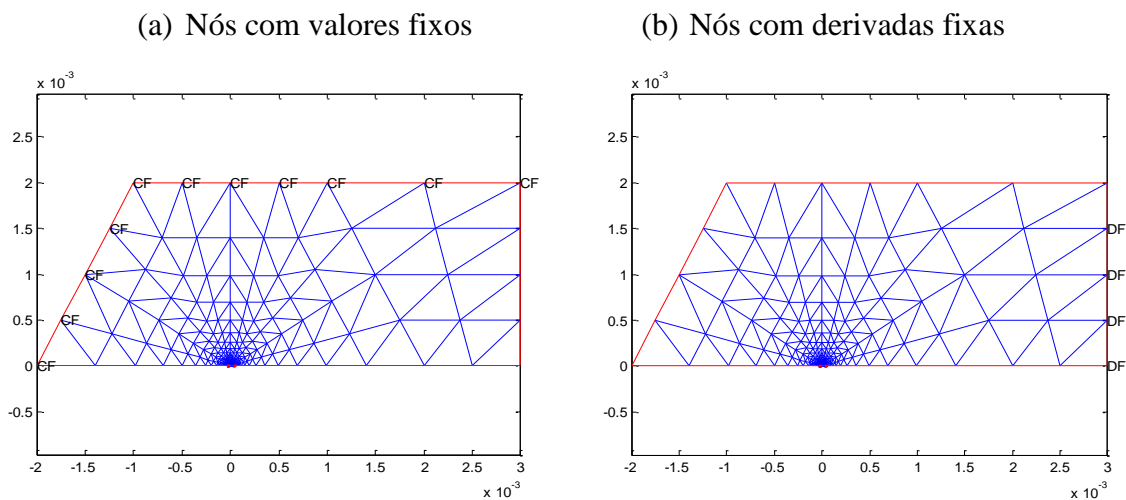


Figura 4.3 – Indicação dos valores de contorno no domínio estabelecidos no início das simulações.

4.3.2.2 Esquema de solução

Em cada passo de tempo o código reproduz os seguintes passos:

INICIO SIMULAÇÃO

FAÇA I=2:n

[VS]=ATUALIZA_VARIÁVEIS(VS);

[VS]=SOLUÇÃO_REAÇÕES(PF,VS,PP);

[VS]=FONTES(PF,VS,PP);

[VS]=SOLUÇÃO_MOMENTUM(PF,VS,PP);

[VS]=SOLUÇÃO_ESPÉCIES_ENERGIA(PF,VS,PP);

[PF]=CÁLCULO_PROPRIEDADES(VS);

[VS]=SOLUÇÃO_MOMENTUM(PF,VS,PP);

[VS]=SOLUÇÃO_ESPÉCIES_ENERGIA(PF,VS,PP);

SAI DO LAÇO SE $mcs < mcs_{\text{mínimo}}$ ou SE I=n E VAI PARA O FIM SIMULAÇÃO

END FAÇA

FIM SIMULAÇÃO

onde I=1 são os valores iniciais (já apresentados). A simulação inicia em I=2 e termina quando $mcs < 0,2$ ou quando I=n. Em cada ciclo (cada I) é avançado um passo de tempo (Δt) de advecção–difusão.

4.3.2.3 Descrição das funções utilizadas no código

O código de simulação escrito em Cunha (2010) trabalha com entradas e saídas de dados estocados em estruturas. A estrutura é um tipo de dado que reúne dados relacionados usando recipientes de dados chamado campos. Cada campo pode conter dados de qualquer tipo ou tamanho. Por isso nas funções que serão apresentadas a seguir as entradas e saídas de dados na forma de estruturas. As variáveis estão associadas à estrutura VS. As propriedades físico-químicas e de transporte estão associadas à estrutura PF e os parâmetros geométricos associados à estrutura PP.

Função: [PF]=CÁLCULO_PROPRIEDADES(VS);

Descrição: Calcula todas as propriedades termodinâmicas e propriedades de transporte de todas as equações (para as duas fases).

Função: [VS]=ATUALIZA_VARIÁVEIS(VS);

Descrição: atualiza os valores das variáveis. Na Tabela 4.12 está o conteúdo da função com sua respectiva discriminação na frente.

Tabela 4.12 – Tabela ilustrativa das variáveis que o código atualiza em cada passo de tempo.

Conteúdo da função	Discriminação
VS.tempo(end+1)=VS.tempo(end)+VS.dt;	Tempo
VS.UT(:,2)=VS.UT(:,1);	Velocidade componente-x
VS.VT(:,2)=VS.VT(:,1);	Velocidade componente-y
VS.Temp(:,2)=VS.Temp(:,1);	Temperatura
VS.Yms_CH4(:,2)=VS.Yms_CH4(:,1);	Fração de massa de CH4
VS.Yms_C6H6(:,2)=VS.Yms_C6H6(:,1);	Fração de massa de C6H6
VS.Yms_O2(:,2)=VS.Yms_O2(:,1);	Fração de massa de O2
VS.Yms_CO2(:,2)=VS.Yms_CO2(:,1);	Fração de massa de CO2
VS.Yms_CO(:,2)=VS.Yms_CO(:,1);	Fração de massa de CO
VS.Yms_H2O(:,2)=VS.Yms_H2O(:,1);	Fração de massa de H2O
VS.Yms_H2(:,2)=VS.Yms_H2(:,1);	Fração de massa de H2
VS.Yms_N2(:,2)=VS.Yms_N2(:,1);	Fração de massa de N2
VS.Yms_H(:,2)=VS.Yms_H(:,1);	Fração de massa de H
VS.Yms_O(:,2)=VS.Yms_O(:,1);	Fração de massa de O
VS.Yms_OH(:,2)=VS.Yms_OH(:,1);	Fração de massa de OH
VS.Yms_HO2(:,2)=VS.Yms_HO2(:,1);	Fração de massa de HO2
VS.Yms_CH3(:,2)=VS.Yms_CH3(:,1);	Fração de massa de CH3
VS.Yms_CH2O(:,2)=VS.Yms_CH2O(:,1);	Fração de massa de CH2O
VS.Yms_HCO(:,2)=VS.Yms_HCO(:,1);	Fração de massa de HCO
VS.Yms_CH3O(:,2)=VS.Yms_CH3O(:,1);	Fração de massa de CH3O
VS.Yms_H2O2(:,2)=VS.Yms_H2O2(:,1);	Fração de massa de H2O2
VS.roS(:,2)=VS.roS(:,1);	Massa específica intrínseca
VS.Prsdd(:,2)=VS.Prsdd(:,1);	Porosidade
VS.mp(:,2)=VS.mp(:,1);	Massa da partícula
VS.mcs(:,2)=VS.mcs(:,1);	Massa do combustível seco
VS.mc(:,2)=VS.mc(:,1);	Massa de coque (resíduo de carbono)
VS.mz(:,2)=VS.mz(:,1);	Massa de cinza

Função: [VS]= FONTES (PF,VS,PP);

Descrição: calcula a perda de massa devido à pirólise e as reações heterogêneas. Calcula as frações de volume de cada componente de sólido, calcula a porosidade do meio e calcula a massa específica intrínseca do meio sólido. Calcula os termos de fonte, devido à conversão do meio sólido, para a equação de conservação de energia, para a equação de conservação de quantidade de movimento e para as equações de conservação de espécies.

Função: [VS]=SOLUÇÃO_MOMENTUM(PF,VS,PP);

Descrição: Resolve simultaneamente as equações de conservação da massa e conservação da quantidade de movimento, para o meio fluido contido aberto e fluido contido no meio poroso.

Função: [VS]=SOLUÇÃO_REAÇÕES(PP,VS,PF);

Descrição: Resolve: $\phi_{adv-difusãat0}^{reação,t0} \xrightarrow{reação} \phi_{adv-difusãat0}^{reação,t0+\Delta t}$ utilizando o método de Euler explícito.

Função: [VS]=SOLUÇÃO_ESPÉCIES_ENERGIA(PF,VS,PP);

Descrição: Resolve $\phi_{adv-difusãat0}^{reação,t0+\Delta t} \xrightarrow{adv-difusão} \phi_{adv-difusãat0+\Delta t}^{reação,t0+\Delta t}$, ou seja, resolve as equações transientes de transporte (advectiva-difusiva) de espécies químicas e energia.

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1 CONDIÇÕES DE CONTORNO

As condições de contorno dos casos são descritas a seguir.

A condição de contorno térmica é apresentada na figura abaixo. Nos contornos distantes da partícula a temperatura foi igualada a 1340K (temperatura do gás). Como a saída é distante da partícula, as temperaturas não devem se modificar muito com z , assim no contorno de saída foi colocada condição de derivada nula. No eixo de simetria é considerada derivada nula na direção radial (ver Figura 5.1).

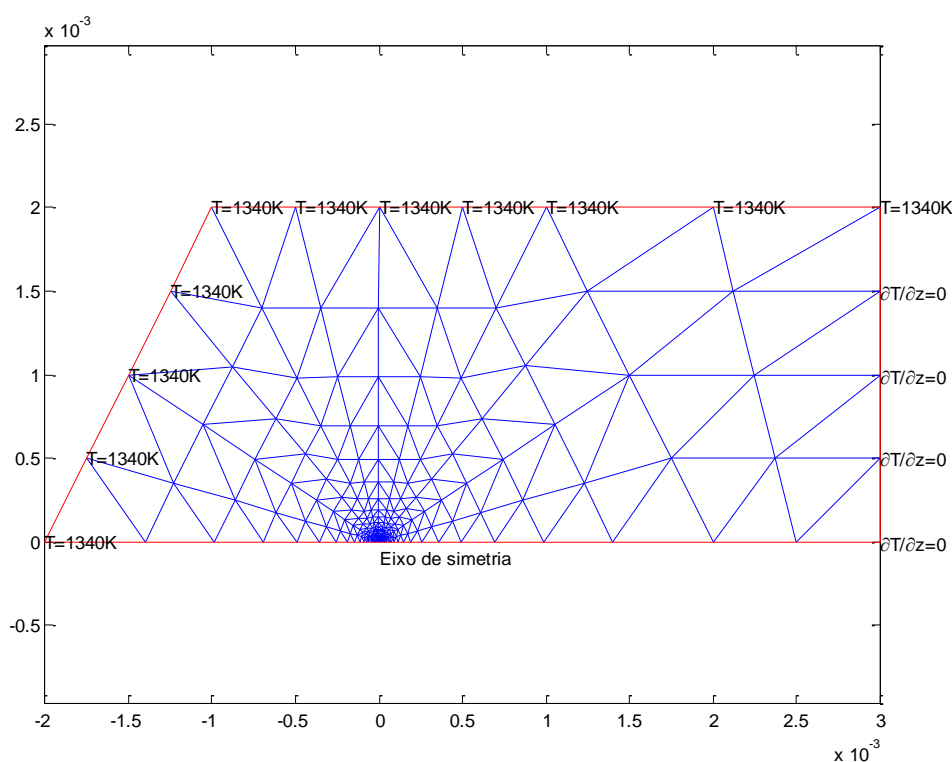


Figura 5.1 – Condição de contorno térmica.

A condição de contorno de espécies químicas é apresentada na Figura 5.2. Nos contornos distantes da partícula foi fixado $X_{O_2}=0,21$. Nos mesmos nós onde foram ajustados $X_{O_2}=0,21$ também são ajustados X_{N_2} igual a 0,79 e as frações molares das demais espécies são postas nulas. Da mesma forma, onde as derivadas de O_2 são postas nulas as derivadas das demais espécies também são ajustadas iguais a zero.

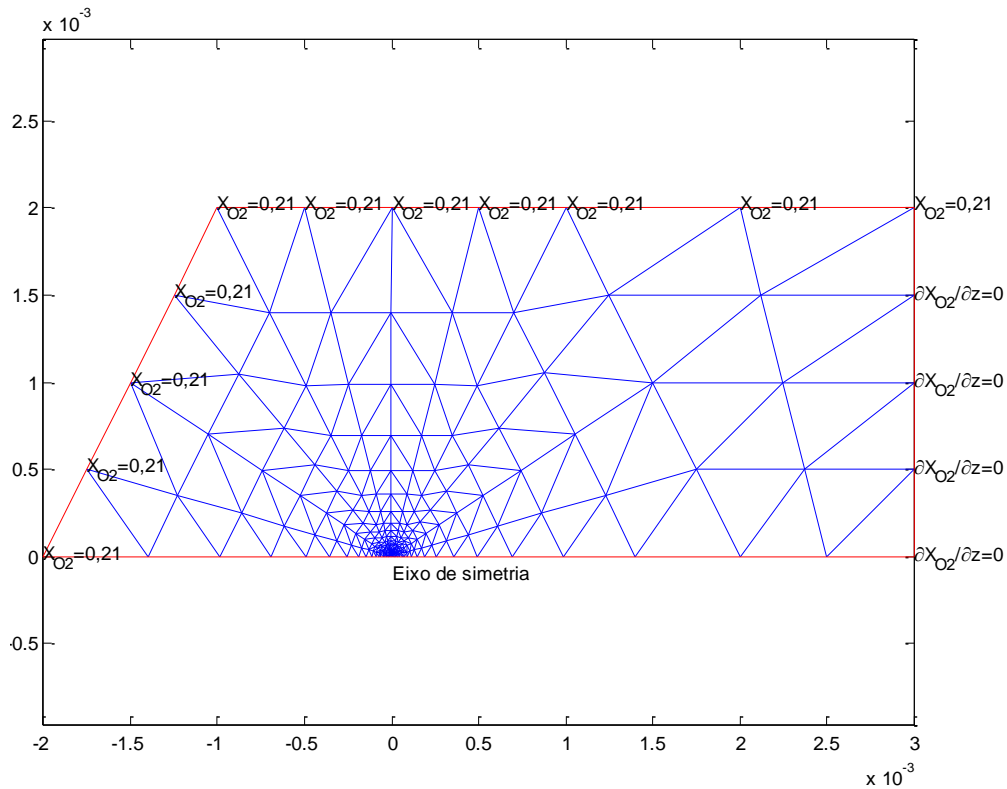


Figura 5.2 – Condição de contorno de espécies.

As condições de contorno para solução das equações de conservação de quantidade de movimento e conservação da massa são mostradas nas Figuras 5.3 e 5.4.

Na Figura 5.3, U é a componente de velocidade na direção z . U_{∞} é a velocidade cujo valor não é influenciado pela partícula. $U_{\infty} = (Re \mu) / (\rho D)$, onde D é o diâmetro da partícula, Re é o número de Reynolds do escoamento, μ é a viscosidade da mistura de gases e ρ é a massa específica da mistura de gases. Para as simulações foi assumido $Re = 0,15$. Considera-se que na região próxima do contorno de saída as velocidades se modificam muito pouco com z , por isso a derivada foi considerada nula naquele contorno. As derivadas de U são postas nulas no eixo de simetria.

Na Figura 5.4, V é a componente de velocidade na direção radial. Os valores nos contornos distantes da partícula são nulos. As derivadas de V também são postas nulas no contorno de saída. Para satisfazer a condição de simetria, V também é posto nulo no eixo de simetria.

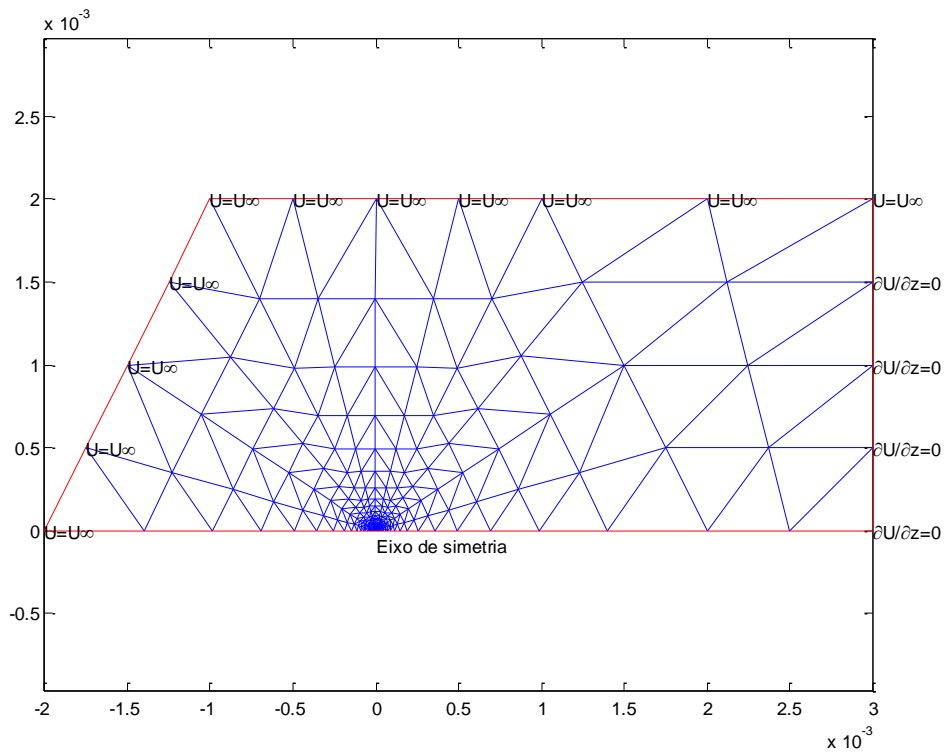


Figura 5.3 – Condição de contorno de velocidade U (componente z).

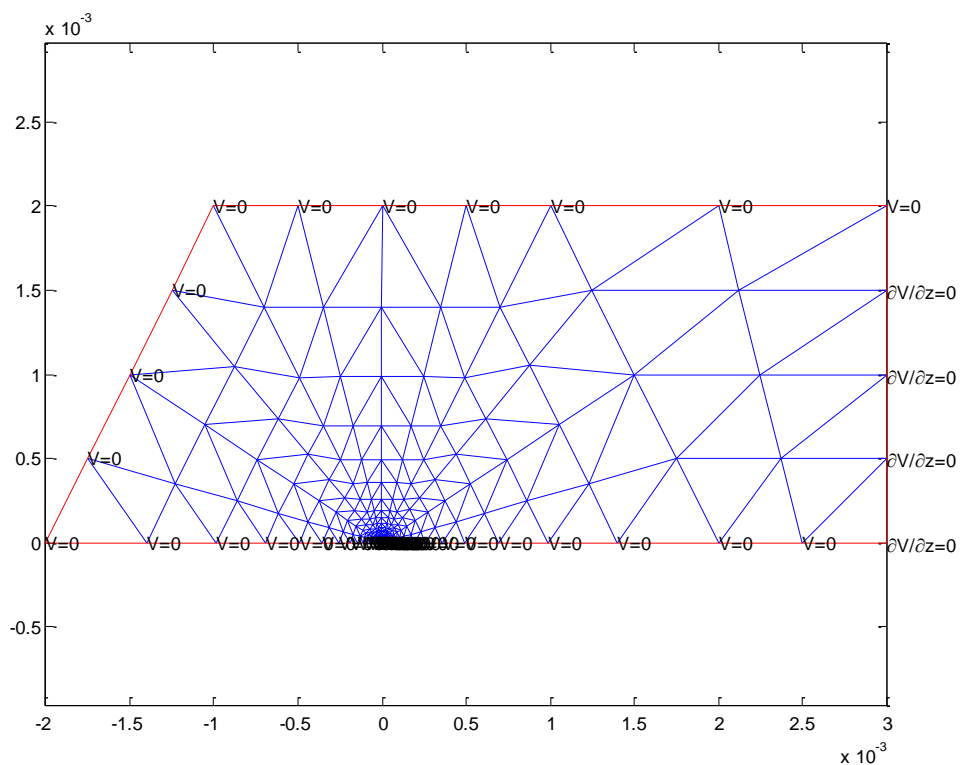


Figura 5.4 – Condição de contorno de velocidade V (componente r).

Na malha discreta alguns elementos são colocados com porosidade, permeabilidade, massa específica e propriedades termofísicas do sólido. Na medida em que o material é

convertido, o meio poroso aumenta de porosidade devido à emissão de gases. O ajuste da porosidade inicial é mostrada na Figura 5.5 e esta mesma na região perto da partícula é ilustrada na Figura 5.6.

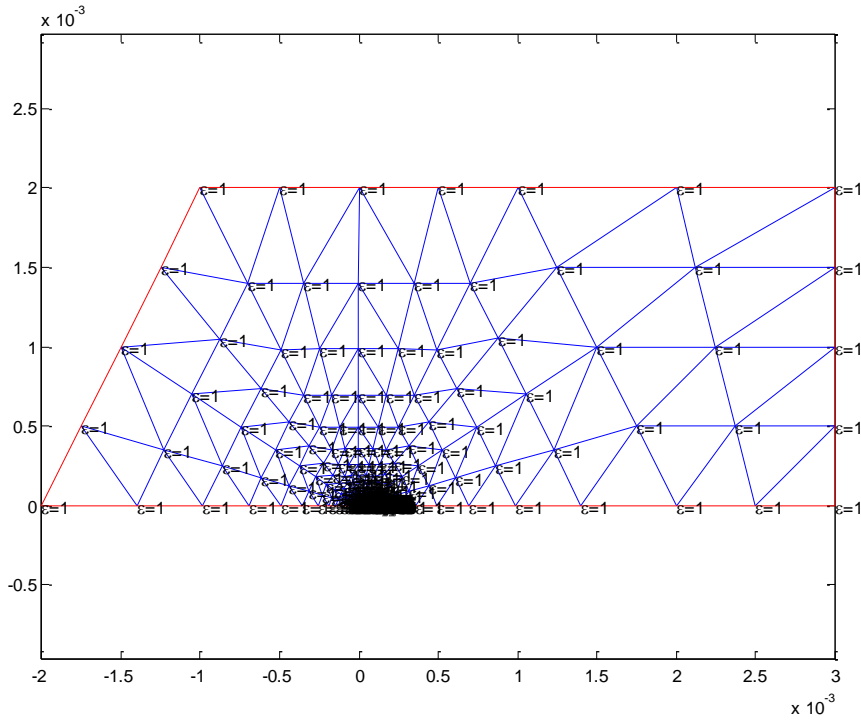


Figura 5.5 – Porosidade inicial da partícula.

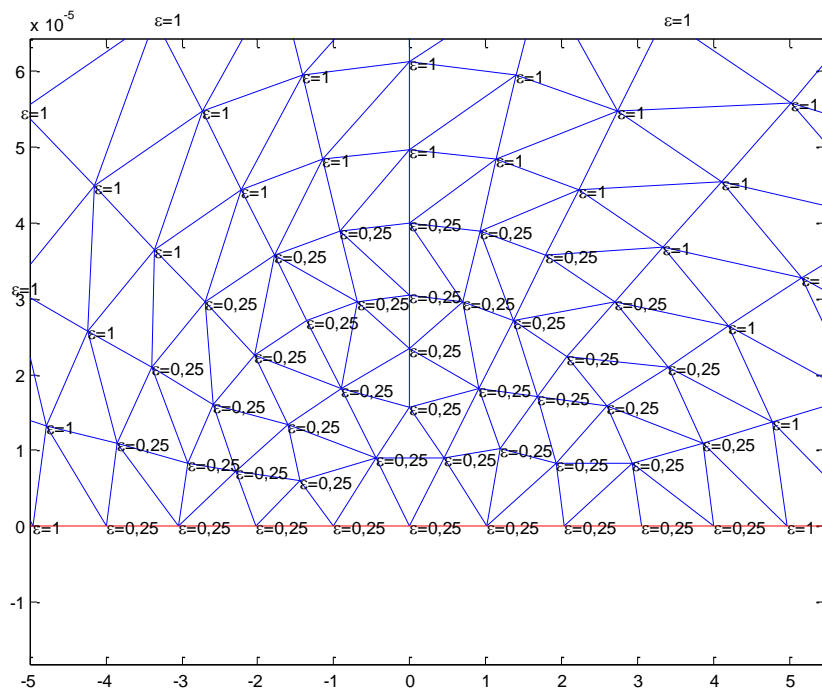


Figura 5.6 – Porosidade inicial na região da partícula.

5.2 TESTE DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA

Como é sabido, a malha exerce um papel crucial com respeito à modelagem de combustão desenvolvida através de um método de volumes finitos, como é o caso deste trabalho. A malha opera como um filtro espacial, determinando assim o tamanho das estruturas a serem calculadas ou modeladas. É importante destacar que a malha de volumes finitos deve ser suficientemente refinada para identificar as características importantes do escoamento.

Para evitar possíveis desvios dos resultados devido o refinamento da malha surge a necessidade de realizar o teste de independência de malha. Para o teste é utilizada uma partícula de carvão betuminoso estudada no trabalho de Maffei (2013). A partícula é esférica de 80 μm de diâmetro. A composição do carvão é mencionada na Tabela 5.1. A composição do gás oxidante é ar atmosférico (79% N_2 + 21% de O_2) a uma temperatura de 1340K. O passo de tempo é o mesmo para todas as simulações: a integração dos termos de reação (reações homogêneas, heterogêneas e pirólise) é realizada com $\Delta t=2,5 \times 10^{-8}\text{s}$ e a solução implícita das equações transientes de advecção-difusão é feita com $\Delta t=10^{-5}\text{s}$. As Malhas são feitas no programa GAMBIT versão 2.4.6 e as Figuras são geradas no MATLAB.

É escolhido para o teste de independência de malha o carvão betuminoso do trabalho de Maffei (2013) com as especificações mencionadas no parágrafo anterior, já que esse carvão foi testado experimentalmente sob essas condições. Com isso pretende-se verificar se a modelagem proposta no presente trabalho e implementada no código desenvolvido em Cunha (2010), capta as tendências observadas experimentalmente do carvão estudado em Maffei (2013).

Tabela 5.1 – Análise imediata e elementar do carvão testado experimentalmente no trabalho de Maffei (2013).

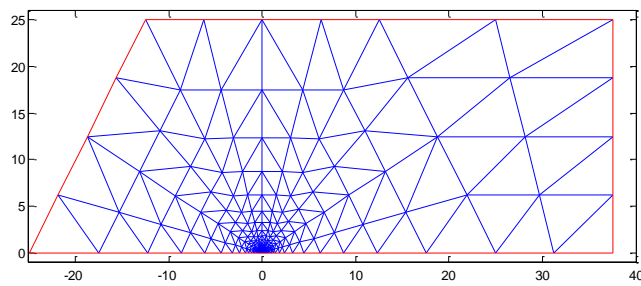
Análise imediata (% bs)				Análise Elementar					
Umidade	Voláteis	Carbono fixo	Cinzas	% C	% H	% N	% S	% O	% cinza
2,5	33,6	50,8	13,3	71,9	4,7	1,4	1,4	6,9	13,7

% bs: Porcentagem em base seca

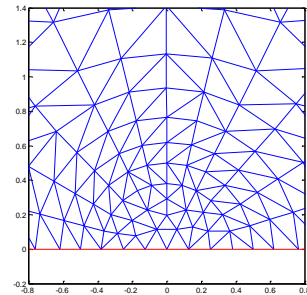
No teste de independência são utilizadas três malhas, com diferentes números de nós. As dimensões das malhas foram divididas pelo diâmetro (Figura 5.7). Assim os diâmetros são unitários para efeito de apresentação da malha.

As dimensões do domínio foram estabelecidas de modo a minimizar os efeitos dos contornos sobre os resultados. A dimensão máxima, na direção radial, foi posta igual a 50 vezes o raio da partícula. A entrada do domínio também se encontra a 50 raios. Já a saída fica a 76 raios.

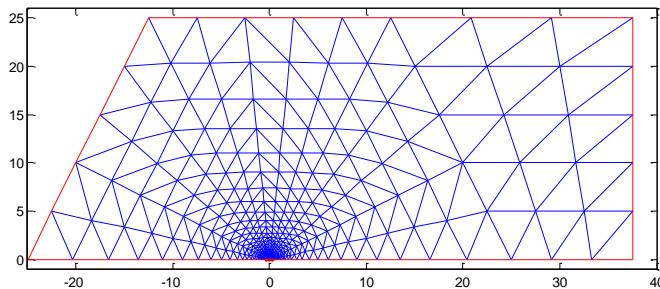
(a) Malha - 235 nós



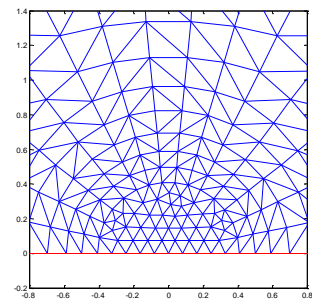
(b) Região próxima da partícula.



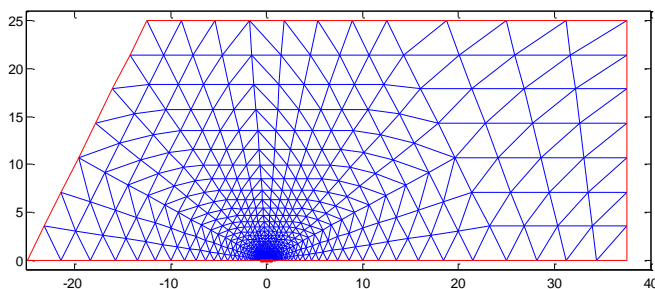
(c) Malha - 429 nós



(d) Região próxima da partícula.



(e) Malha - 777 nós



(f) Região próxima da partícula.

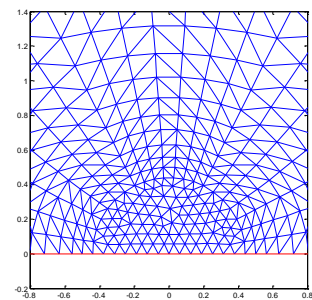


Figura 5.7 – Malhas utilizadas no teste de independência.

Para analisar a dependência dos resultados com o refinamento das malhas, são apresentadas e analisadas as Figuras 5.8-5.11. Essas foram realizadas com base nas

condições de contorno mencionadas no item 5.1 do presente trabalho e nas propriedades do carvão betuminoso usado no trabalho de Maffei (2013) como citado anteriormente. Nas Figuras m_{cs} e $m_{cs,0}$ são a massa do combustível seco e a massa do combustível seco no instante inicial, respectivamente.

Na Figura 5.8 é apresentada a curva de conversão de massa da partícula de carvão. São apresentadas curvas para todas as malhas. E observa-se que na medida em que se aumenta o número de nós, as curvas de perda de massa quase não se modificam. O que mostra que mesmo a malha mais grossa já apresenta bons resultados.

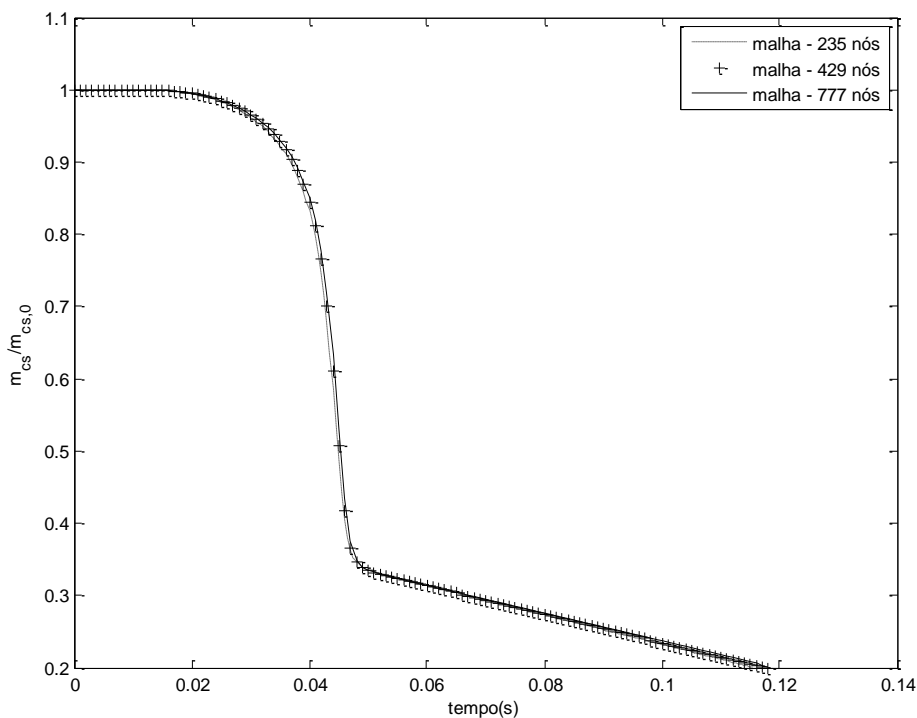


Figura 5.8 – Curva de conversão de massa da partícula de carvão betuminoso estudado em Maffei (2013), para as três malhas.

Na Figura 5.9 é apresentada a curva de temperatura da superfície da partícula de carvão durante o tempo de combustão. Curvas para todas as malhas são apresentadas. As formas das curvas de temperaturas são similares e pouco se diferenciam de uma malha para outra.

O tempo de queima da partícula de carvão varia muito pouco com a malha usada na simulação. Esta variação é ilustrada na Figura 5.10, onde se pode observar que cada vez que é aumentado o refinamento da malha, o tempo de queima também aumenta, só que de forma cada vez menor, fato já esperado.

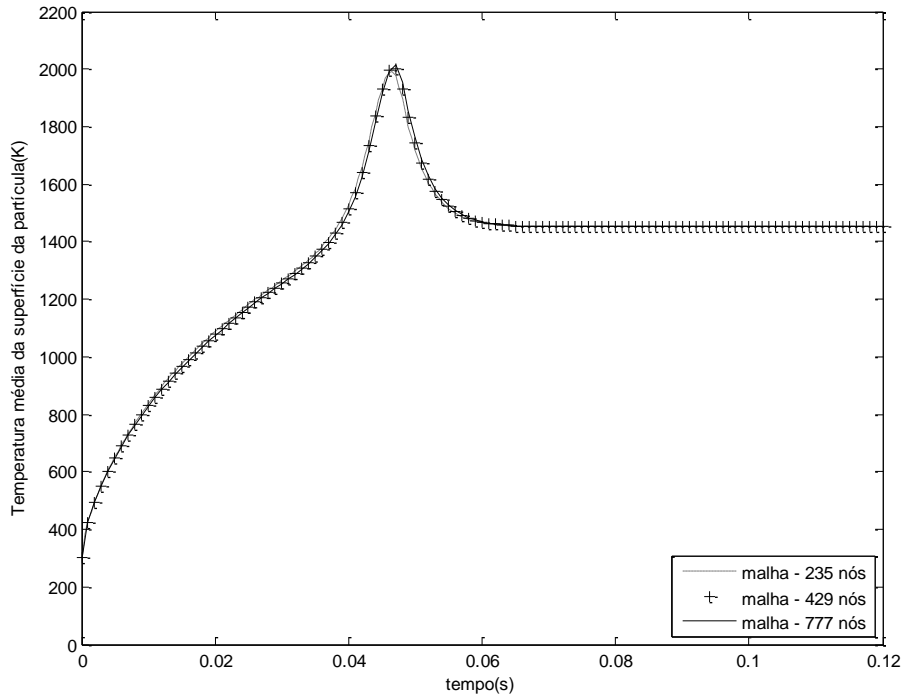


Figura 5.9 – Curva de temperatura da superfície da partícula de carvão betuminoso estudado em Maffei (2013), para as três malhas.

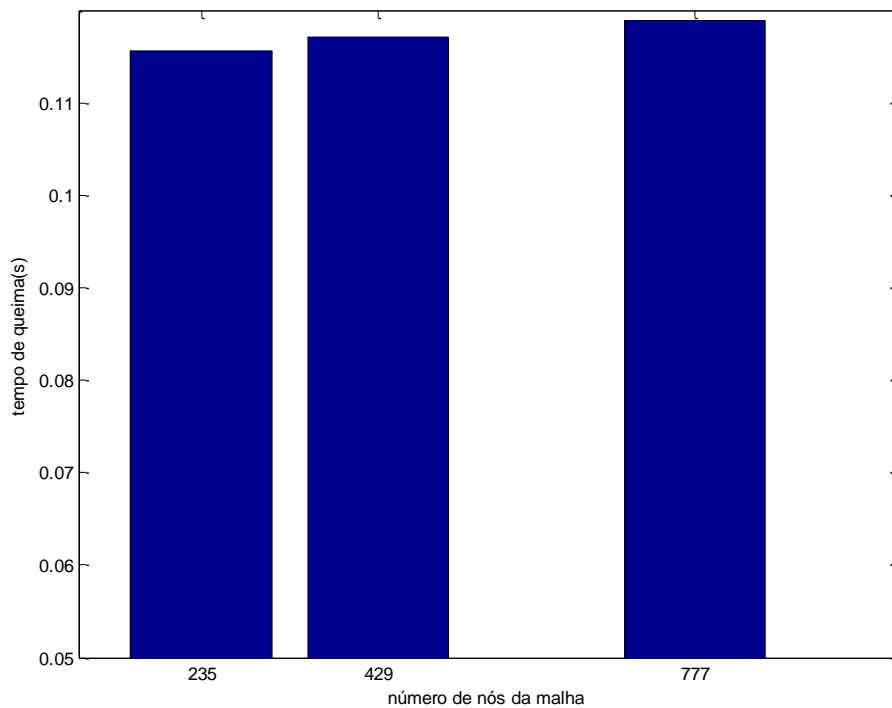


Figura 5.10 – Tempo de queima da partícula de carvão betuminoso estudado em Maffei (2013), para as três malhas.

A temperatura máxima da superfície da partícula de carvão varia de acordo com a malha usada para a simulação. Essa variação pode ser percebida na Figura 5.11, onde se pode ressaltar que cada vez que é aumentado o refinamento da malha, a temperatura máxima da superfície da partícula aumenta, porém, de uma malha para outra os aumentos de temperatura são bastante reduzidos.

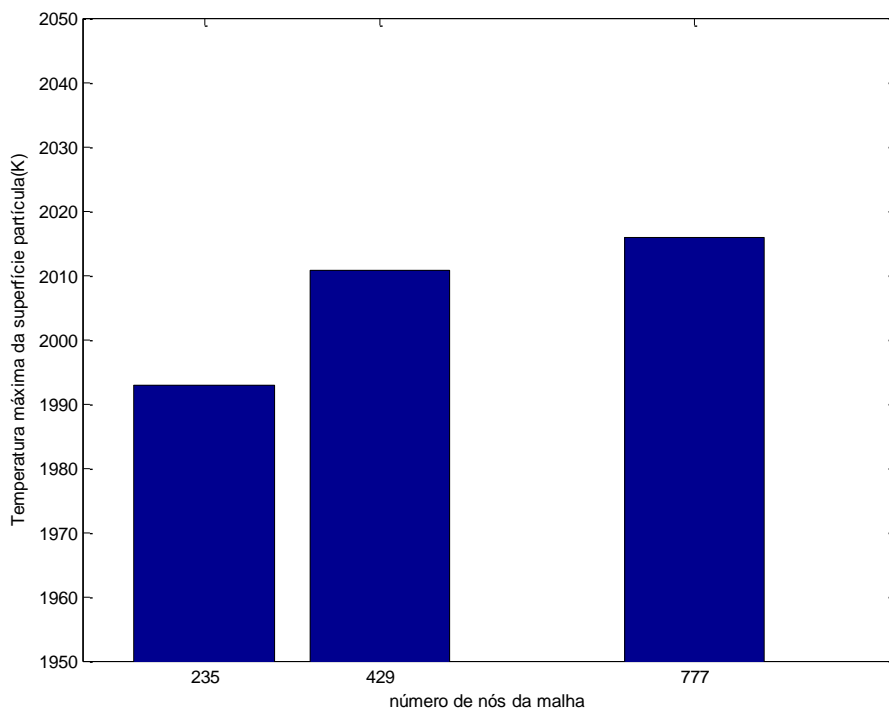


Figura 5.11 – Temperatura máxima da superfície da partícula de carvão betuminoso estudado em Maffei (2013), para as três malhas.

O esforço computacional é fundamental para um teste de independência de malha, por isso, na Figura 5.6 é apresentado o tempo de CPU gasto nas simulações, em horas, versus número de nós da malha. As simulações foram realizadas em um código escrito no MATLAB (Versão: 8.0.0.783, R2012b), sistema operacional Windows 7 (64-bit). E com um computador com processador core i7-2600k, 8GB de memória RAM. Os resultados mostram que na medida em que são aumentados os nós na malha, o tempo computacional aumenta quase linearmente. Como os tempos de CPU são altos, além da precisão é necessário levar em consideração tais tempos para a escolha de uma das malhas.

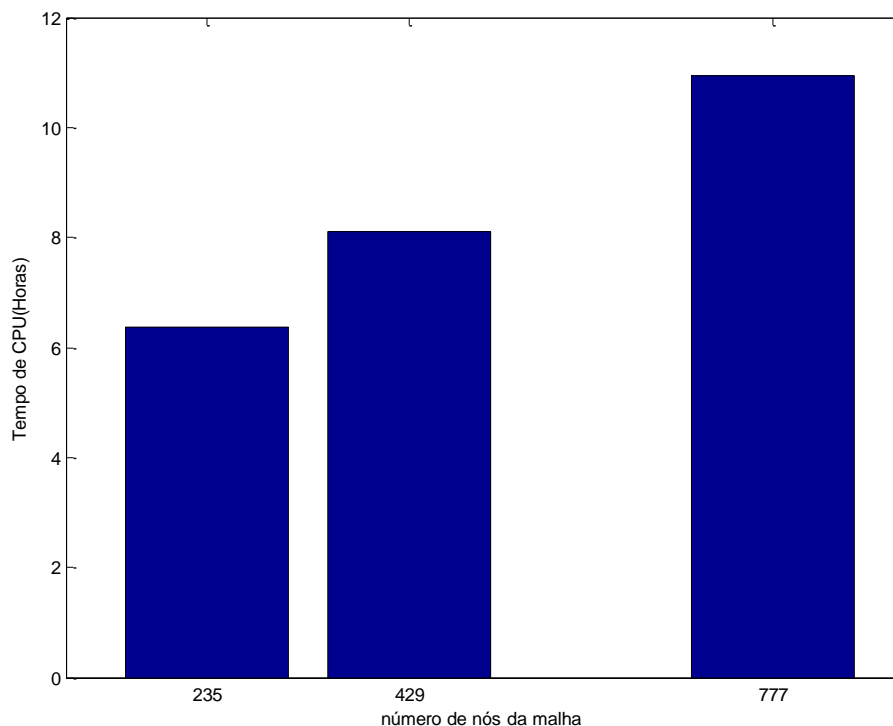


Figura 5.12 – Tempo gasto do CPU gasto nas simulações para as três malhas.

Finalmente, com base nos resultados, pode-se concluir que esses convergem na medida em que a malha é refinada. Além disso, conclui-se que a malha média já apresenta resultados que podem ser utilizados para uma análise segura dos fenômenos associados à combustão, uma vez os resultados são próximos dos valores obtidos com a malha mais refinada e o tempo computacional é razoável.

5.3 ANÁLISE E RESULTADOS DA QUEIMA DA PARTÍCULA DO CARVÃO TESTADO EXPERIMENTALMENTE NO TRABALHO DE MAFFEI

Depois de escolhida a malha, são apresentados os resultados das simulações realizadas para a queima da partícula de carvão testado experimentalmente. A finalidade disso é verificar se a modelagem proposta no presente trabalho é implementada no código desenvolvido em Cunha (2010), consegue captar as tendências dos resultados obtidos experimentalmente no trabalho de Maffei (2013). As simulações são feitas para ar atmosférico (O_2/N_2) e para três concentrações de O_2 na mistura O_2/CO_2 (21%, 30% e 40%).

Na Figura 5.13 é apresentada a curva de conversão de massa, na qual pode-se observar o tempo de queima para as quatro atmosferas simuladas. Como se esperava, o tempo de queima reduz com o aumento da concentração de oxigênio. Além disso, para iguais concentrações de oxigênio (em volume), o tempo de queima em atmosfera O_2/N_2 é menor que o tempo de queima para atmosfera O_2/CO_2 . Isso ocorre porque a mistura O_2/CO_2 é mais densa do que a mistura O_2/N_2 . Ao mesmo tempo, a dissociação de CO_2 na chama também deve contribuir, absorvendo calor e contribuindo para que o tempo de combustão seja menor.

Shaddix e Murphy (2003) descobriram que a reação de gaseificação do carvão torna-se significativa pelo CO_2 apenas quando tem um enriquecimento do oxigênio na mistura O_2/CO_2 , ou seja, que na medida em que o O_2 é aumentado, a gaseificação é acelerada e a velocidade de conversão da massa, e reduzido o tempo de queima da partícula, tal como se ilustra na Figura 5.16. Ainda no trabalho de Murphy e Shaddix (2005) encontraram que em concentrações altas de oxigênio na mistura O_2/CO_2 e O_2/N_2 se incrementa a combustão do coque e o tempo de combustão se reduz.

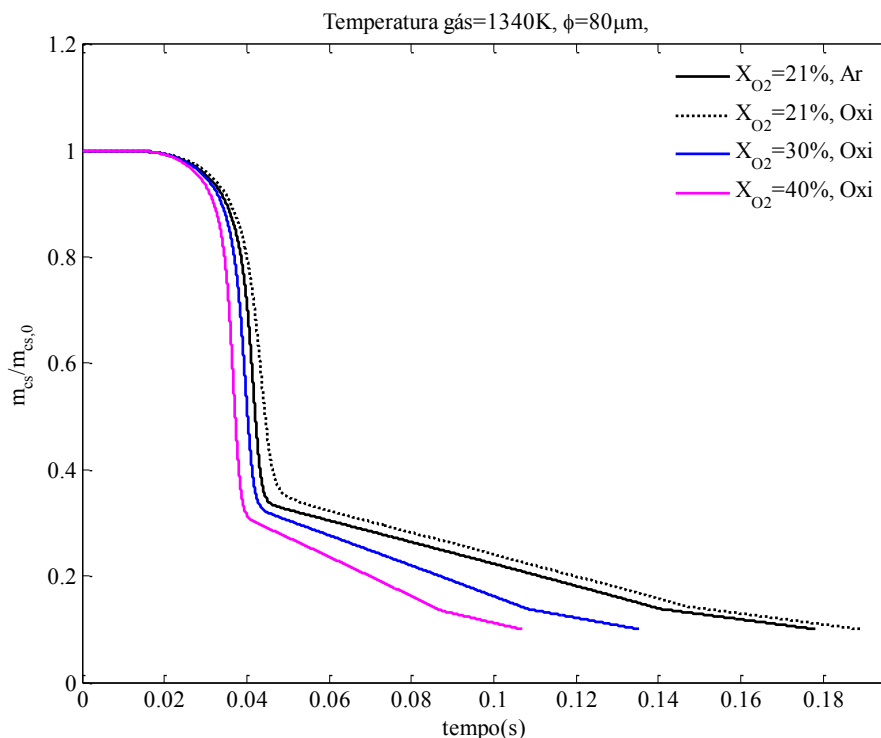


Figura 5.13 – Curva de conversão de massa da partícula na queima com ar atmosférico e as três concentrações de O_2 na mistura O_2/CO_2 , do carvão estudado em Maffei (2013).

A temperatura adiabática da chama de combustão de carvão em concentrações elevadas de oxigênio é muito alta. Mas essa temperatura é menor para o caso da combustão de carvão com concentrações de CO_2 similares às do N_2 contido no ar (21%). Por causa da capacidade de aquecimento mais elevada do CO_2 há maior absorção de calor. Em medições feitas por diversos autores, mostram que ao ajustar a relação entre o gás de combustão reciclado e a concentração de oxigênio na entrada do queimador, uma temperatura de chama adiabática semelhante à da combustão de carvão com ar atmosférico pode ser alcançada. Aproximadamente 30% de O_2 na mistura O_2/CO_2 é requerido para obter essa semelhança entre as temperaturas adiabáticas da chama com combustão convencional e oxi-combustão. Na Figura 5.14 são ilustrados esses fenômenos já que a curva de temperatura da partícula de 30% sob condições de oxicomcombustão é a que mais se assemelha à curva da queima com ar atmosférico, e nas misturas O_2/CO_2 e O_2/N_2 com a mesma concentração de oxigênio (21%) a temperatura é menor para o caso da mistura O_2/CO_2 .

Pelo anterior se conclui que cada vez que o oxigênio é aumentado na mistura do oxidante para a combustão de carvão, a curva da temperatura e da mesma maneira, a temperatura máxima da superfície da partícula, irão apresentar um incremento nos valores (ver Figuras 5.14 e 5.15).

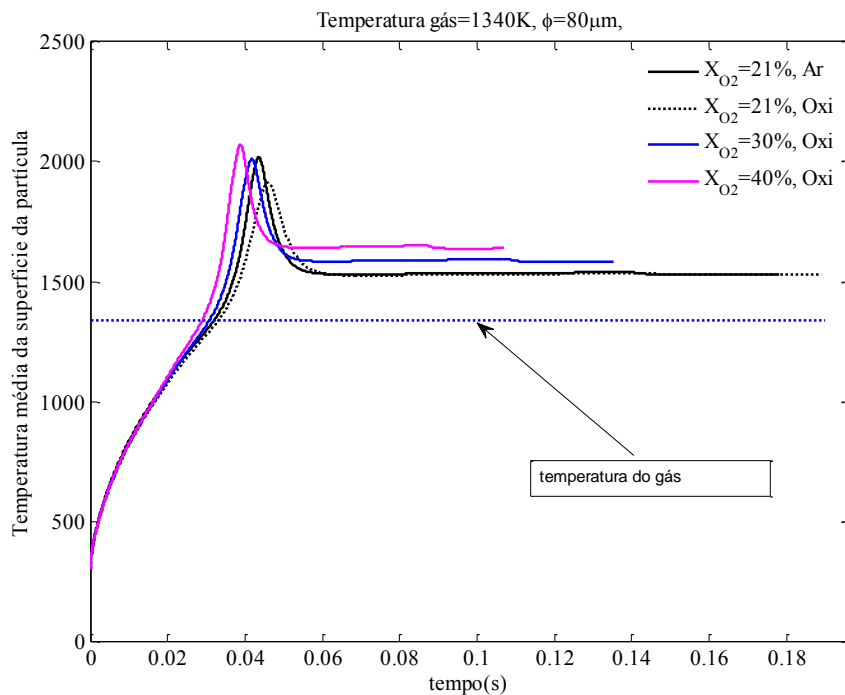


Figura 5.14 – Curva de temperatura da superfície da partícula na queima com ar atmosférico e as três concentrações de O_2 na mistura O_2/CO_2 , do carvão estudado em Maffei (2013).

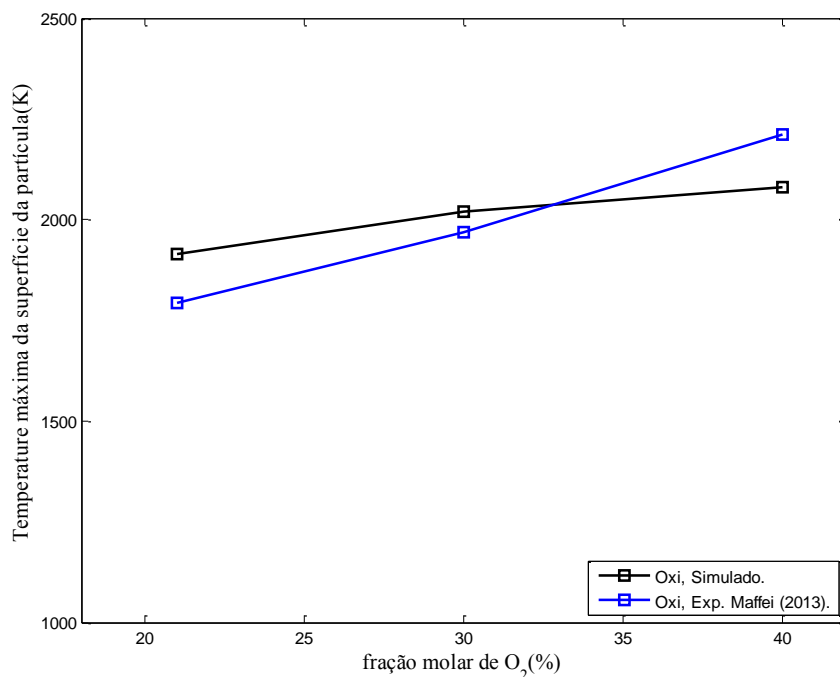


Figura 5.15 – Temperatura da superfície da partícula, versus fração molar O₂ nas três concentrações da mistura O₂/CO₂, do carvão estudado em Maffei (2013).

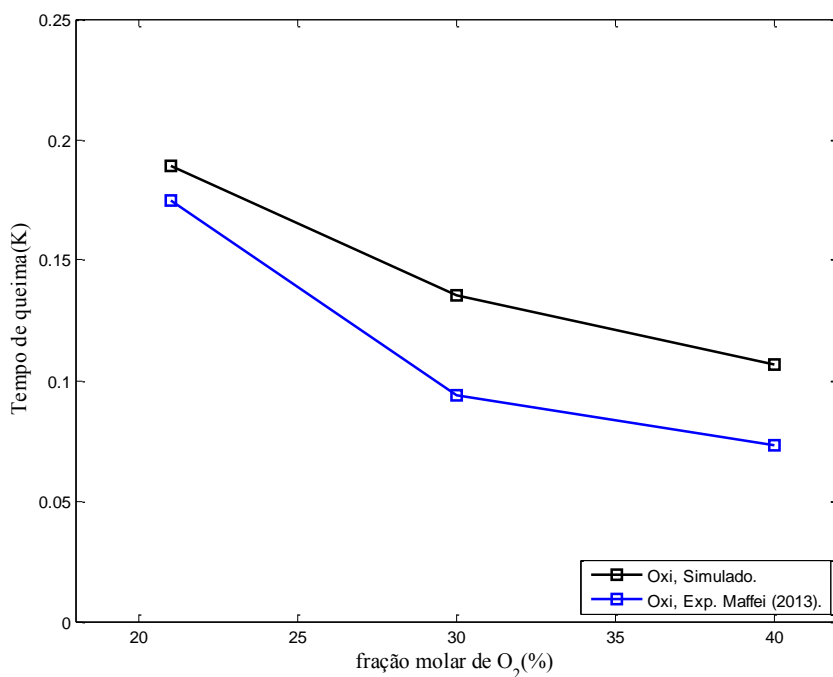


Figura 5.16 – Tempo de queima da partícula, versus fração molar O₂ nas três concentrações da mistura O₂/CO₂, do carvão estudado em Maffei (2013).

Das figuras 5.15 e 5.16 pode-se concluir que a modelagem proposta no presente trabalho capta as tendências observadas experimentalmente do carvão betuminoso estudado em Maffei (2013). Tanto a temperatura máxima da superfície da partícula quanto o tempo de

queima da partícula, se incrementam ao incrementar o oxigênio na mistura O₂/CO₂. Esse comportamento foi testado experimentalmente no trabalho de Maffei (2013) e pode ser verificado nas simulações realizadas neste trabalho.

5.4 ANÁLISE E RESULTADOS DA QUEIMA DA PARTÍCULA DO CARVÃO COLOMBIANO BETUMINOSO

Depois de escolhida a malha e das verificações feitas na comparação das simulações com os dados experimentais do carvão estudado no trabalho de Maffei, podem ser realizadas as simulações da partícula de carvão colombiano betuminoso escolhido no presente trabalho para ser estudado. Isso sabendo que os resultados provavelmente mostrariam uma tendência muito similar aos fenômenos reais associados à combustão da partícula de carvão a ser analisada.

Para o teste é utilizada uma partícula de carvão betuminoso do norte da Colômbia. As condições iniciais são as mesmas mencionadas no item 5.1 do presente trabalho. A partícula é esférica de 80 µm de diâmetro igual que no caso anterior. A composição e propriedades do carvão são as mencionadas no item 4.2 do presente trabalho. Serão testadas sete composições do gás oxidante. Cinco diferentes porcentagens de O₂ (21, 30, 40, 60 e 80) na mistura O₂/CO₂ e ar atmosférico conformam as seis composições do gás que terá uma temperatura de 1340K. O passo de tempo é o mesmo para todas as simulações: a integração dos termos de reação (reações homogêneas, heterogêneas e pirólise) é realizada com $\Delta t = 2,5 \times 10^{-8}$ s e a solução implícita das equações transientes de advecção-difusão é feita com $\Delta t = 10^{-5}$ s.

Nas simulações são analisadas: temperatura, conversão de massa, reatividade, velocidade dos gases de combustão e fração mássica para O₂, CO₂, CO, H₂O e N₂, para todos os instantes de tempo da combustão e para todas as composições do gás oxidante.

Para efeito de praticidade assume-se que as Figuras 5.17-5.40 são geradas para o carvão colombiano e que a partícula tem um diâmetro de 80 µm não sendo necessário pôr esta informação para cada uma dessas Figuras. Também é assumido que as Figuras 5.22, 5.23, 5.26, 5.29, 5.32 e 5.35, onde são mostrados perfis de temperatura e de fração mássica de espécies químicas, são tomados na linha centro do domínio, considerando axisimétricas no eixo z o qual passa pelo meio da partícula.

5.4.1 Conversão de massa e reatividade da partícula em combustão

A Figura 5.1 apresentada a curva de conversão de massa para o carvão colombiano nas atmosferas mencionadas previamente. A Figura mostra a tendência como verificado em trabalhos experimentais anteriores (Shaddix e Murphy, 2003 e Murphy e Shaddix, 2005), onde o tempo de queima é reduzido com o aumento da concentração de oxigênio. Pode ser observado que no caso de 80% de O_2 na mistura O_2/CO_2 é consumido o 90% da partícula do material sólido em um tempo aproximado de 0,036 segundos, com uma diferença enorme para tempos de combustão no que respeita ao caso de 21% de O_2 na mesma mistura, onde nota-se que quando é consumida a mesma porcentagem do material sólido, o tempo excede os 0,1 segundos.

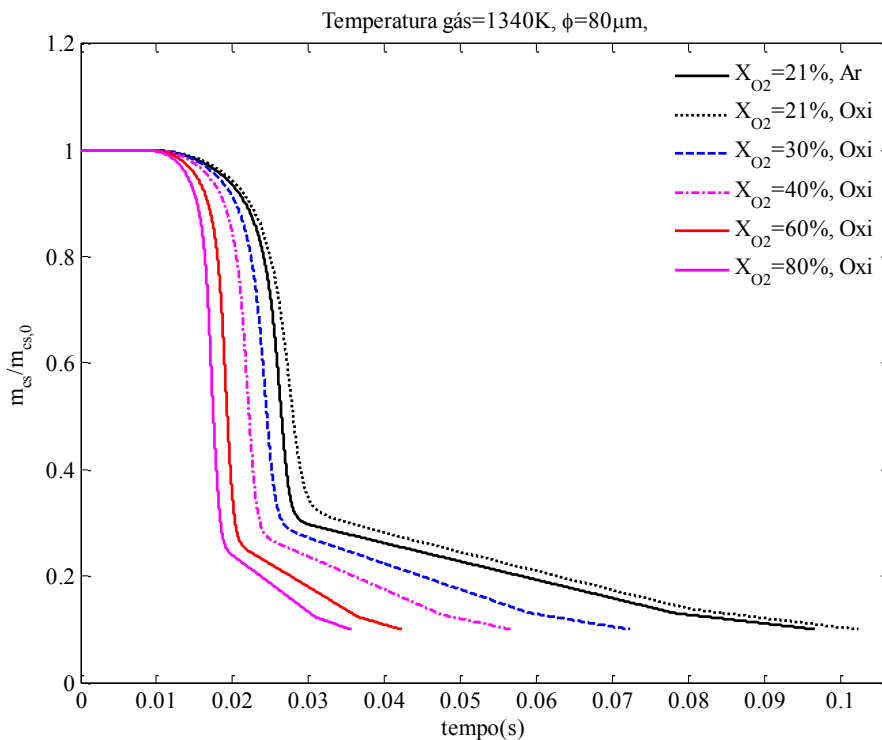


Figura 5.17 – Curva de conversão de massa da partícula em combustão.

Por outro lado, ainda na Figura 5.17, adverte-se que para iguais concentrações de oxigênio (21%), o tempo de queima com ar atmosférico é menor que o tempo de queima para a oxidação. Isso ocorre porque a mistura O_2/CO_2 é mais densa do que a mistura O_2/N_2 . Ao mesmo tempo, a dissociação de CO_2 na chama também deve contribuir, absorvendo calor e contribuindo para que o tempo de combustão seja menor. No trabalho realizado por Várhegyi e Till (1999) pode ser verificado isso já que eles mediram a taxa de reação do carvão em misturas de O_2/CO_2 com diferentes concentrações de O_2 , e concluíram que o

efeito negligenciável do CO_2 sobre a velocidade da reação do carvão foi atribuída a uma velocidade de reação muito mais baixa.

Realizando a derivada da curva de perda de massa, é simulada a reatividade (Figuras 5.18 e 5.19). Devido a isso, é apenas lógico que as curvas com maiores picos sejam aquelas com concentrações altas de oxigênio na mistura, já que para essas curvas a perda de massa apresenta pendentes mais pronunciadas.

Em medições feitas em Liu et al. (2013), foi comparada a reatividade na fase da pirólise para um carvão chinês em ambientes de N_2 puro e CO_2 puro e também foi comparada adicionando 5% de oxigênio dissolvido nos dois ambientes. Eles encontraram que para o caso do ambiente de CO_2 a reatividade decresce em comparação com a reatividade medida em ambiente de N_2 puro. Para o segundo onde é adicionado uns 5% de oxigênio para os dois ambientes, os resultados não se modificam, mostrando que igualmente a reatividade decresce na presença de CO_2 . Visto o anterior, pode-se explicar porque a reatividade na fase da pirólise para a oxi-combustão com concentração de 21% de O_2 é menor que a reatividade para a combustão com ar atmosférico, como mostrado na Figura 5.18.

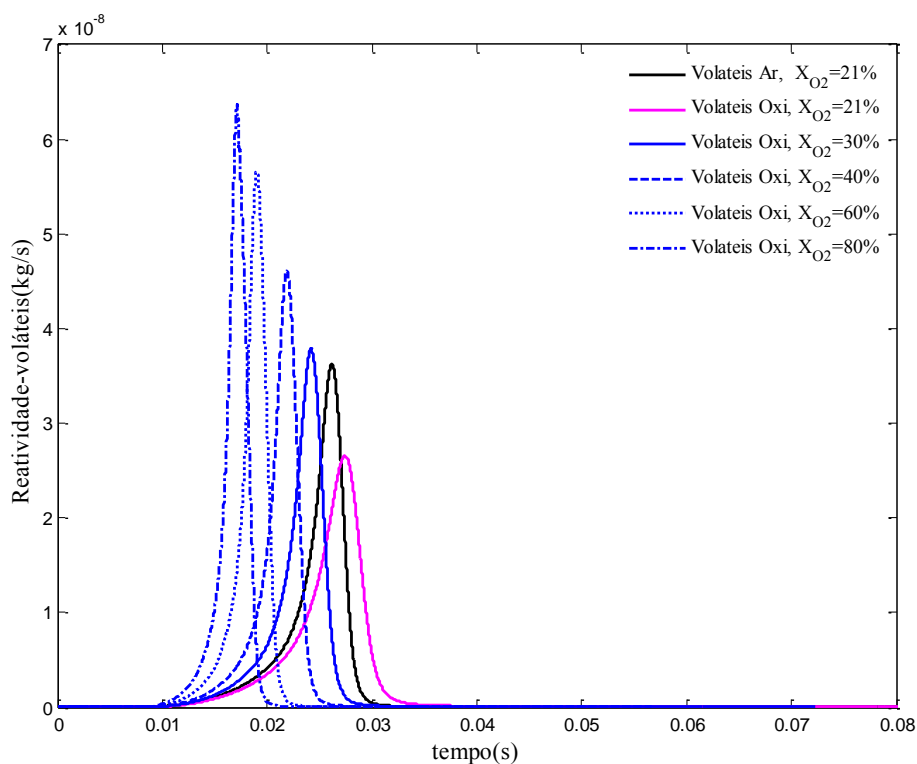


Figura 5.18 – Curva de reatividade da partícula em combustão, considerando apenas a perda de massa devido à pirólise.

A reatividade na fase de perda de conversão de massa do coque pode ser observada na Figura 5.19. Essa, igual que a reatividade na fase de pirólise apresenta um pico muito pronunciado inicialmente, mas diferentemente da outra depois de passar esse pico tem um novo incremento. Isso é devido provavelmente à formação da chama em torno da partícula em combustão. Depois da chama passar, novamente vai ser consumido o coque o que faz com que a reatividade incremente de novo como é ilustrado na Figura 5.19.

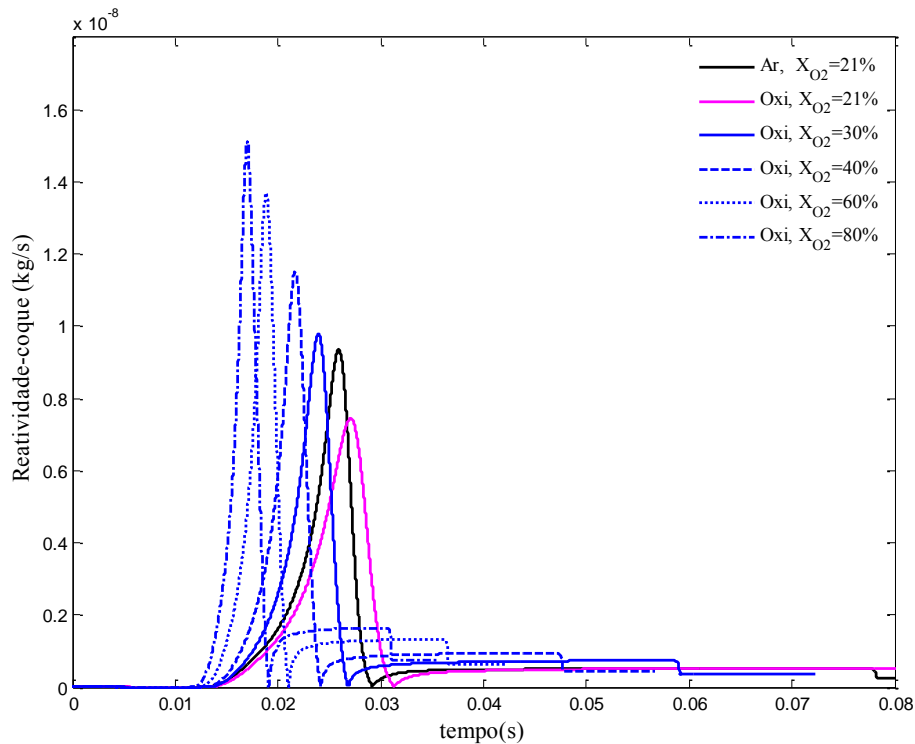


Figura 5.19 – Curva de reatividade da partícula em combustão, considerando apenas a perda de massa de coque.

Nas duas Figuras 5.18 e 5.19 nota-se uma grande semelhança na curva com ar atmosférico como oxidante comparado com a curva da oxi-combustão com 30% de oxigênio. Somente se observa um pequeno deslocamento, mas tanto a tendência como a reatividade máxima nos dois casos é quase a mesma.

Para que se entenda melhor a reatividade dentro do processo de combustão é apresentada a Figura 5.20, onde $m_{\text{carvão}}$, m_c e m_{cs} , são a massa do carvão, coque e combustível sólido, respectivamente. No caso do coque existe criação de coque devido à degradação do carvão e destruição devido às reações heterogêneas. Na Figura 5.20 é ilustrada a destruição de carvão devido à pirólise que libera voláteis e cria coque. Pode-se notar que no instante

inicial o combustível sólido é carvão. Já no momento em que a massa do carvão começa ser consumida, o coque inicia sua etapa de criação (fase da pirólise) e apenas é consumida toda a massa do carvão o combustível sólido é convertido em coque. É nesse mesmo instante onde se inicia a destruição do coque.

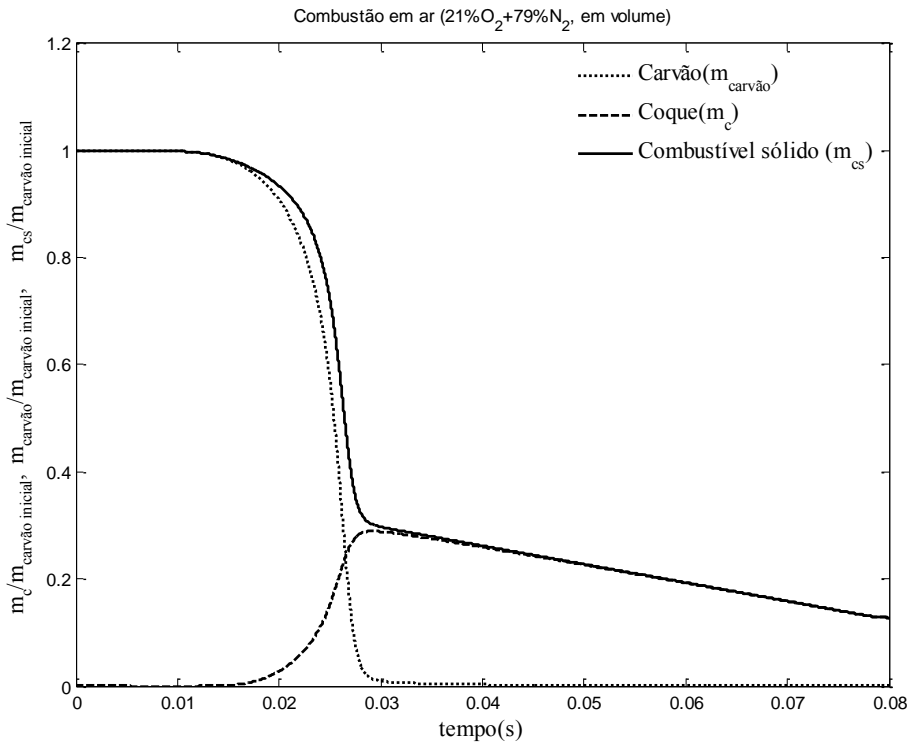


Figura 5.20 – Processo de reatividade na combustão da partícula em ar atmosférico.

5.4.2 Temperatura da partícula em combustão

Como visto anteriormente neste trabalho, a temperatura adiabática da chama de combustão de carvão em concentrações elevadas de oxigênio é muito alta, devido à falta de diluição de N₂. Na Figura 5.21 é apresentada a curva de temperatura para a partícula do carvão colombiano nas atmosferas mencionadas previamente. Nota-se que a temperatura é menor para o caso da combustão de carvão com concentrações de CO₂ similares às do N₂ contido no ar (21%). Esse fenômeno é explicado em diversos trabalhos realizados sobre a combustão nas duas atmosferas (O₂/CO₂ e O₂/N₂) e é causado pela capacidade de aquecimento mais elevada do CO₂ conseguindo assim uma maior absorção de calor. Como foi dito anteriormente no presente trabalho, em medições feitas por diversos autores mostram que ao ajustar a relação entre o gás de combustão reciclado e a concentração de oxigênio na entrada do queimador, uma temperatura de chama adiabática semelhante à da

combustão de carvão com ar atmosférico pode ser alcançada. Aproximadamente 30% de O_2 na mistura O_2/CO_2 é requerido para obter essa semelhança entre as temperaturas adiabáticas da chama com combustão convencional e oxi-combustão. Na Figura 5.21 são ilustrados esses fenômenos já que a curva de temperatura da partícula de 30% em condições de oxi-combustão é a que mais se assemelha à curva da queima com ar atmosférico, apenas é apreciado um pequeno deslocamento nas curvas e uma pequena variação na temperatura máxima que alcança a superfície da partícula. O deslocamento dessas curvas pode ser constatado com o menor tempo que gasta a combustão com 30% em ambiente O_2/CO_2 comparado com a combustão com ar (Figura 5.17). Por outro lado também é mostrado na Figura 5.21 que nas misturas O_2/CO_2 e O_2/N_2 com a mesma concentração de oxigênio (21%) a temperatura é menor para o caso da mistura O_2/CO_2 .

Observa-se ainda, que a combustão em ambiente de oxigênio em um volume de 80% ocorre muito rápida (Figura 5.17), e as temperaturas são muito altas (Figuras 5.21-5.23). Por isso não é possível a utilização de O_2 em porcentagens tão altas para alimentar a combustão nos equipamentos atualmente disponíveis na indústria. Por isso procura-se diluir o oxigênio com CO_2 , de modo que o comportamento térmico seja similar ao do ar atmosférico.

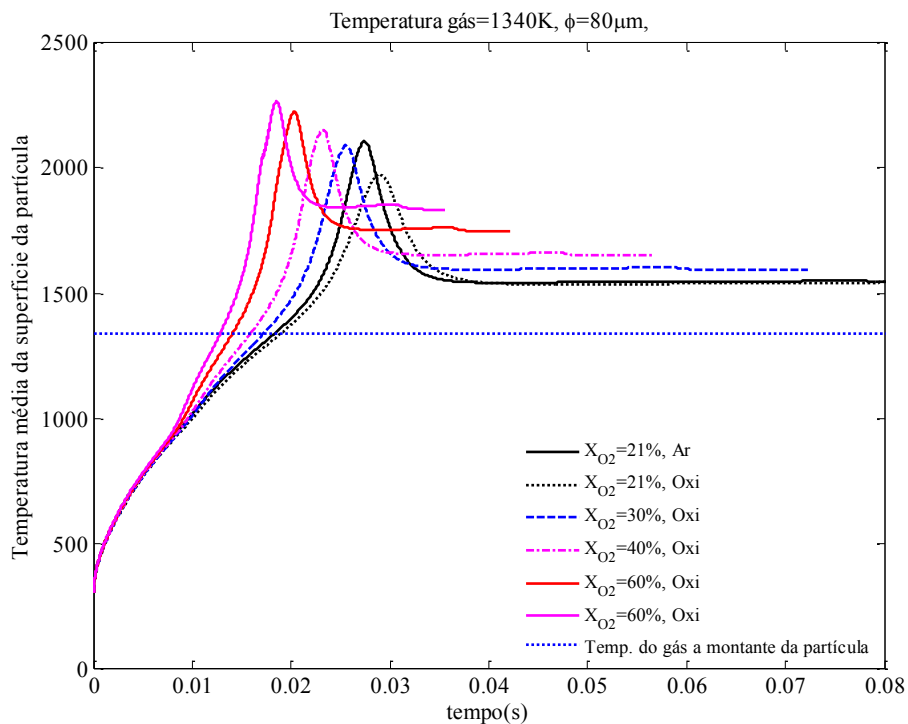


Figura 5.21 – Curvas de temperatura para a partícula em combustão.

Perfis de temperatura tomados na linha de centro do domínio para o instante de máxima temperatura e para o instante de máxima liberação de voláteis são mostrados nas Figuras 5.22 e 5.23, respectivamente. Na Figura 5.22 mostra que para o caso de ar atmosférico a tendência é diferente das curvas em ambiente de oxi-combustão. Esse fenômeno se apresenta provavelmente porque o N_2 é um agente passivo o que facilita a entrada do gás na estrutura porosa, portanto a temperatura continua crescendo no centro da partícula no instante de máxima temperatura. Entretanto, o CO_2 induz uma reação endotérmica na partícula porosa, assim a temperatura no centro da partícula decresce na medida em que o gás se aproxima ao centro dessa.

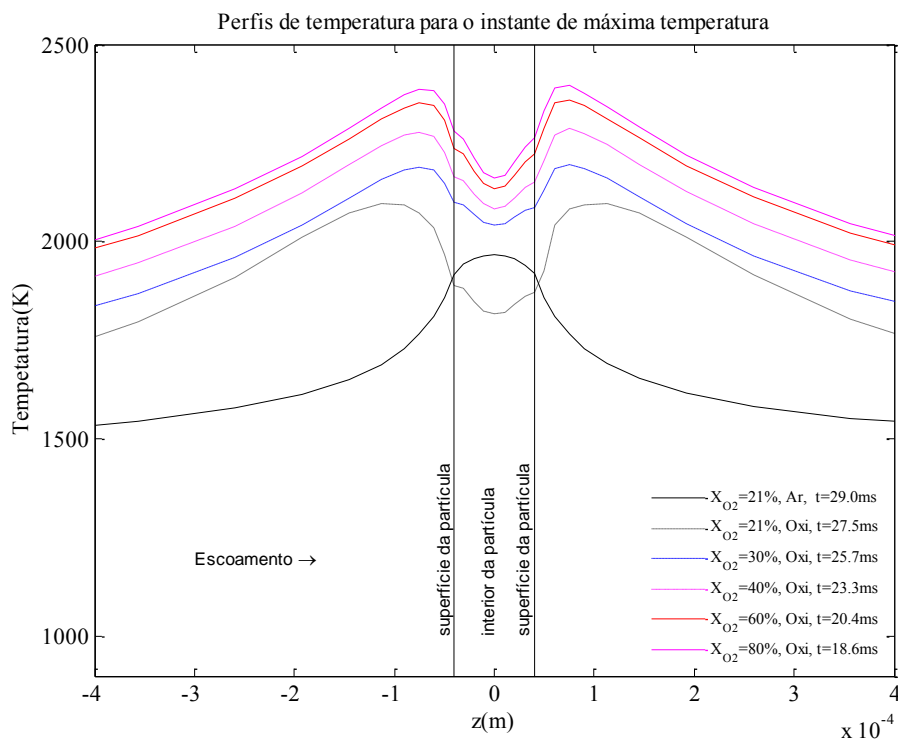


Figura 5.22 – Perfis de temperatura tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.

Uma tendência muito similar para todos os casos é apresentada na figura 5.23. A curva para ar atmosférico está mais ou menos no meio das curvas em ambiente O_2/CO_2 com porcentagens de O_2 em 30% e 40%, mas nota-se que na medida em que a curva de ar atmosférico se aproxima à superfície da partícula fica mais próxima da curva em ambiente O_2/CO_2 com porcentagens de O_2 em 30%. Apesar da tendência apresentada nessa Figura (5.23) no caso de 80% de oxigênio no ambiente de oxi-combustão é notado que na medida em que a curva acerca-se à partícula, essa apresenta um declive maior que nos outros casos

Isso se apresenta possivelmente pelas altas temperaturas alcançadas devido aos altos níveis de oxigênio, o que faz com que seja provável a formação da chama na fase da pirólise, portanto fica mais difícil a entrada do oxigênio na partícula e por isso apresenta valores menores de temperatura no centro dela. Inclusive, esses valores chegam a ser menores que para todos os casos exceto para o caso de 21% de O_2 na mistura O_2/CO_2 .

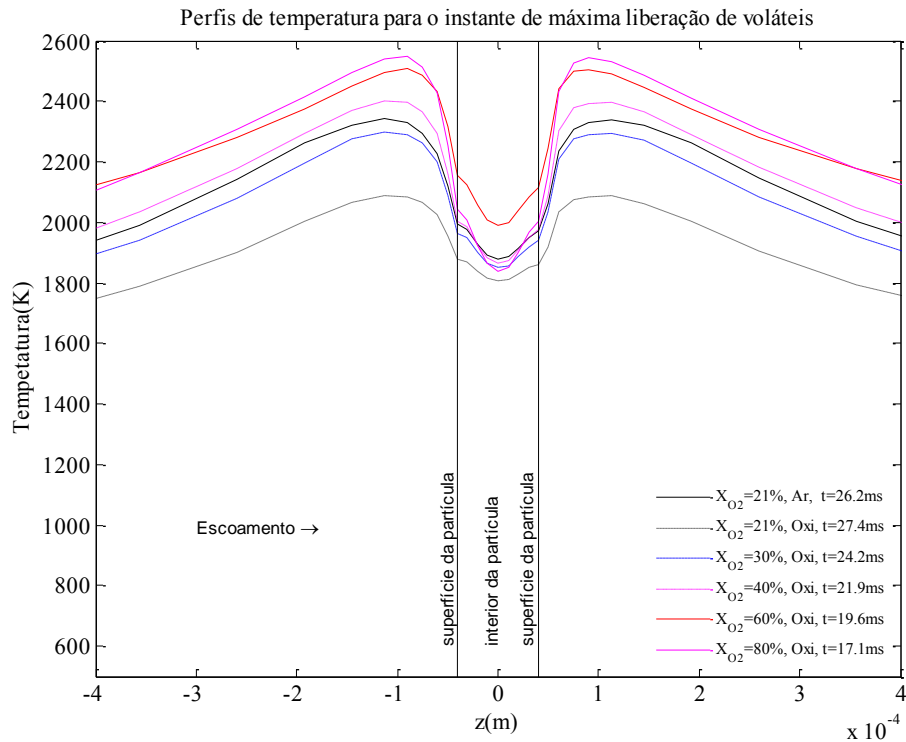


Figura 5.23 – Perfis de temperatura tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima liberação de voláteis.

5.4.3 Fração mássica de O_2 na partícula em combustão

As fração mássica do oxigênio para a superfície e para o centro da partícula é apresentada nas Figuras 5.24 e 5.25, respectivamente.

Na medida que a temperatura aumenta a fração mássica do oxigênio decresce e vice versa. Isso pode ser constatado na Figura 5.24. Esse comportamento provavelmente acontece porque as altas temperaturas na combustão de carvão são alcançadas graças ao oxigênio. Para isso o O_2 deve ser reagido com o combustível formando assim outras espécies. Essas transformações são chamadas de reações químicas as quais envolvem alterações relacionadas à mudança nas conectividades entre os átomos ou íons.

O comportamento da curva para oxi-combustão com 30% de oxigênio mostra uma tendência muito similar à curva da queima com ar atmosférico como pode ser observado nas Figuras 5.24 e 5.25, o que significa que a concentração de O_2 para as duas curvas mencionadas é muito parecido tanto na superfície da partícula quanto no centro dela. Entretanto em trabalhos realizados por Hjarstman et al. (2009) e Abbas et al. (2011), encontraram que o consumo de O_2 para o caso de oxi-combustão com 25% de O_2 é praticamente igual ao caso de combustão com ar atmosférico.

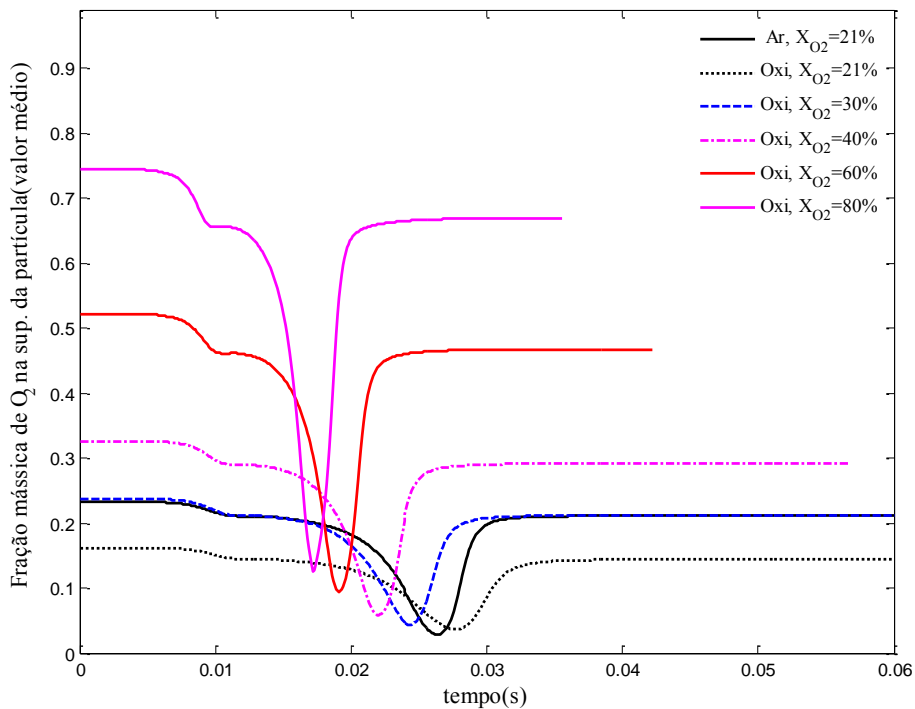


Figura 5.24 – Perfis de fração mássica de O_2 tomados na superfície da partícula em combustão.

Verifica-se na Figura 5.26 que os perfis de concentração de oxigênio são similares para todos os casos de oxi-combustão. A não penetração do oxidante no interior da partícula indica regime de queima controlado por difusão (Zona III). Para o caso do ar atmosférico, verifica-se que ocorre penetração do oxigênio na matriz porosa. O modo de queima, nesse caso é do tipo Zona II, onde o regime é parcialmente cinético e parcialmente por difusão nos poros. Nota-se que os gradientes de concentração são bastante acentuados no interior da partícula. Comportamento que pode ser constatado também na figura 5.25

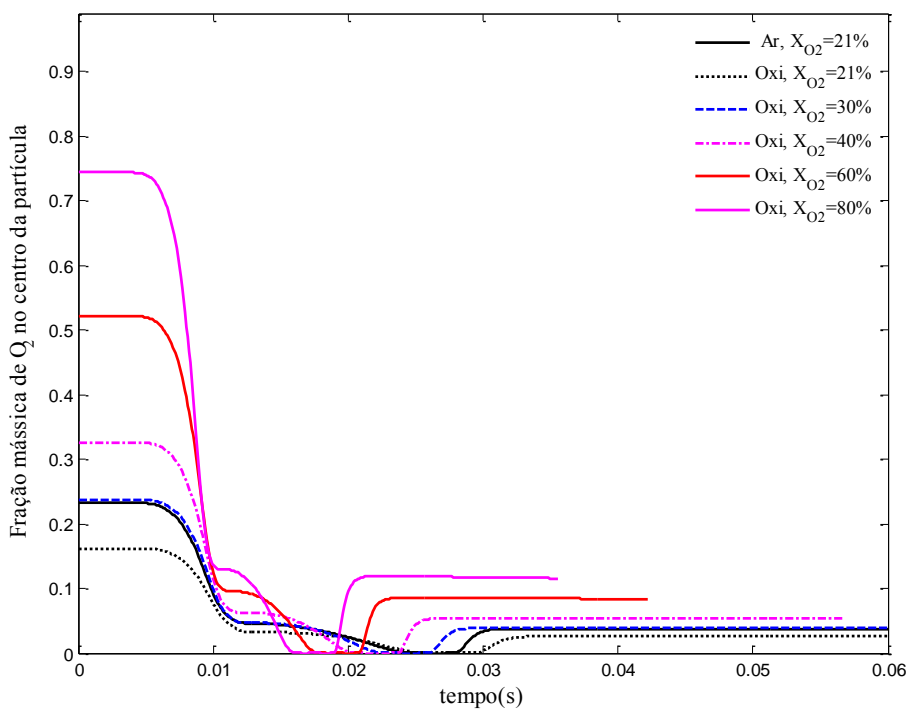


Figura 5.25 – Perfis de fração mássica de O_2 tomados no centro da partícula em combustão.

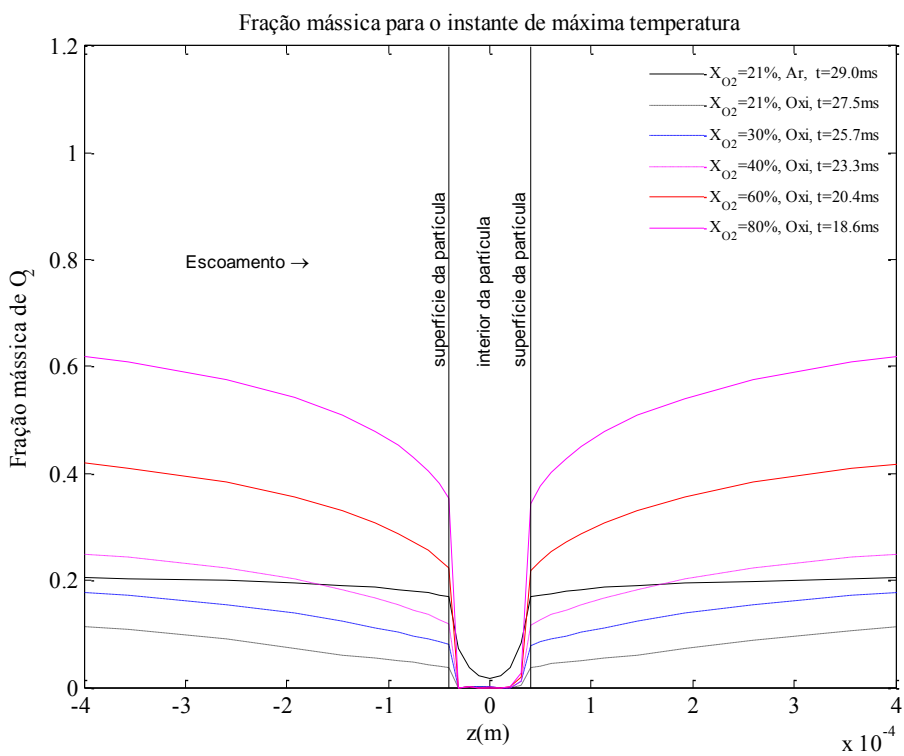


Figura 5.26 – Perfis de fração mássica de O_2 tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.

5.4.4 Fração mássica de CO₂ na partícula em combustão

Nas figuras 5.27 é mostrada a fração mássica do CO₂ na superfície da partícula em combustão. A concentração do CO₂ é menor para a combustão com ar atmosférico em qualquer instante do tempo comparada com o resto de ambientes. Isso se deve a que no instante inicial o gás oxidante (ar atmosférico) não contém CO₂. As concentrações presentes de CO₂ para a curva com ar atmosférico são geradas a partir da mesma combustão. Ainda na mesma figura é observado que para todos os ambientes de oxidação é gerado um mínimo local para a concentração de CO₂, que concorda com o pico da máxima temperatura da partícula na curva mostrada na Figura 5.21. Esse último pode ser possivelmente pela dissociação do CO₂ que pode ocorrer em altas temperaturas aparecendo em maior abundância o CO tal como se ilustra na Figura 5.30, onde ocorre o comportamento oposto ao da figura 5.27.

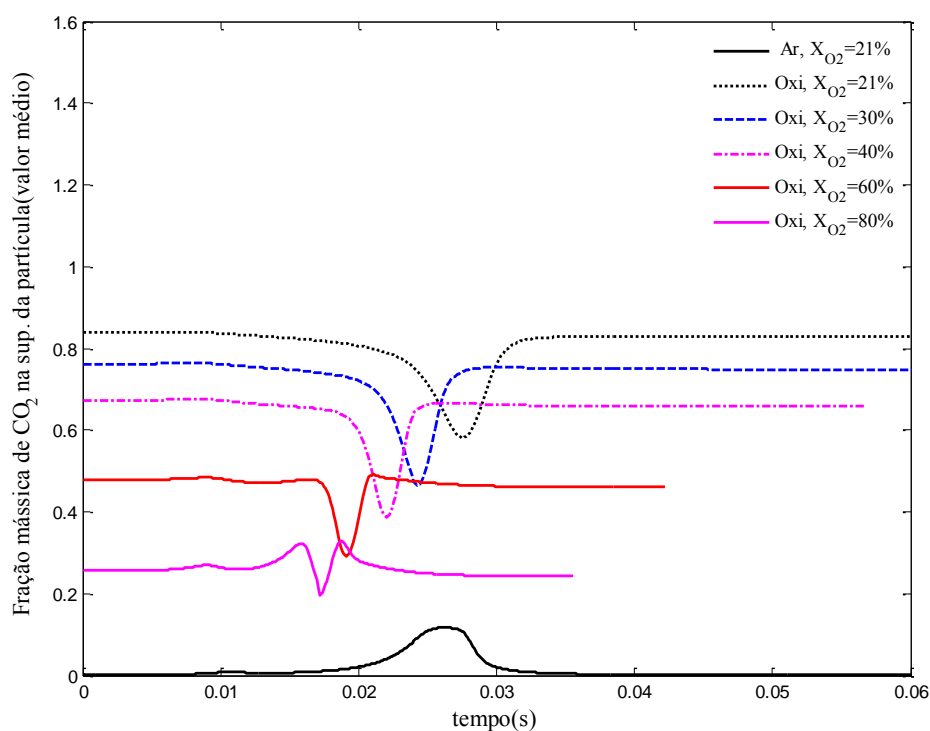


Figura 5.27 – Perfis de fração mássica de CO₂ tomados na superfície da partícula em combustão.

A Figura 5.28, não apresenta importantes modificações com respeito à Figura 5.27 enquanto a comparação das quantidades de CO₂ nos ambientes O₂/N₂ e O₂/CO₂, já que as concentrações continuam sendo mais altas para o caso da oxidação. Porém nas

Figuras 5.28 e 5.29 há instantes em que as concentrações são iguais para todos os ambientes inclusive para o ar atmosférico.

As baixas concentrações de CO_2 para o caso da combustão com ar atmosférico em comparação com os ambientes de oxi-combustão, pode ser verificado na figura 5.29, onde é ilustrada a fração mássica de CO_2 presente na superfície e no centro para um instante de máxima temperatura para todos os ambientes analisados, onde pode observar que no centro da partícula as concentrações são bem acentuadas para todos os casos, porém continua sendo menor a concentração quando a partícula é reagida em ambiente O_2/N_2 .

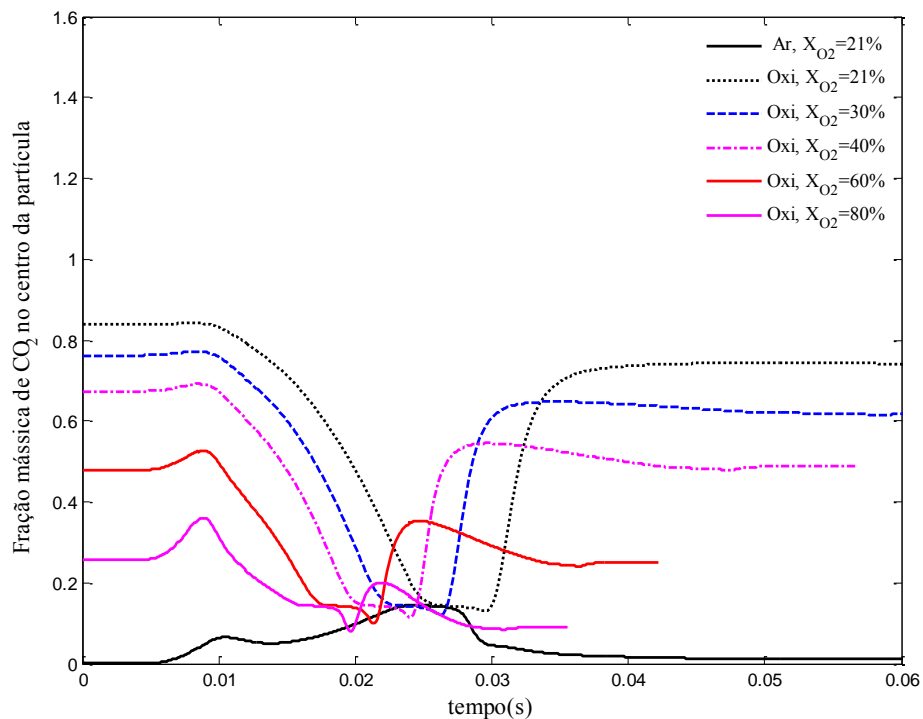


Figura 5.28 – Perfis de fração mássica de CO_2 tomados no centro da partícula em combustão.

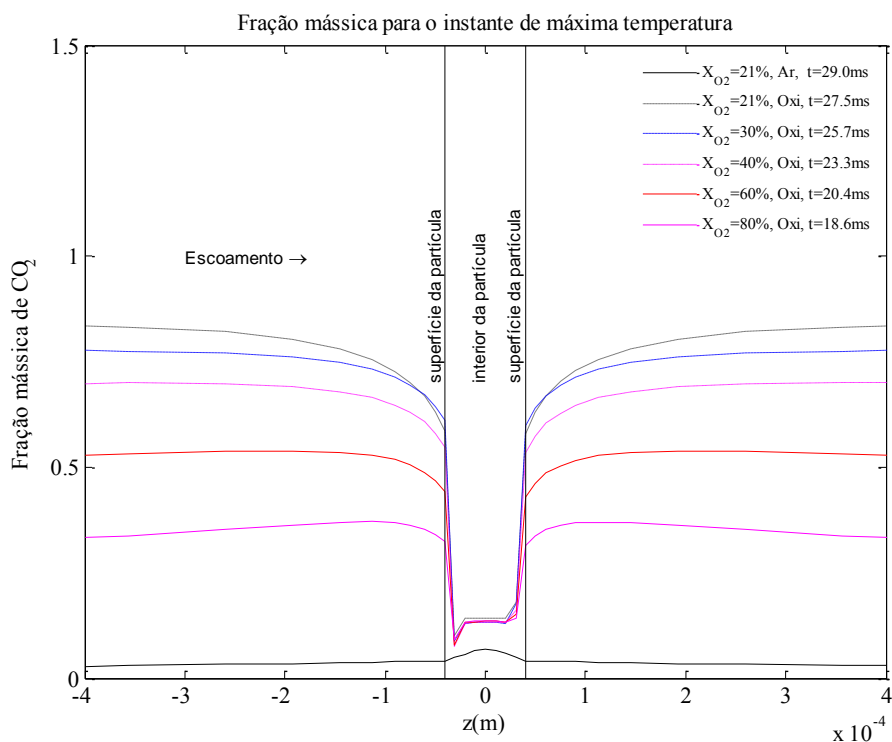


Figura 5.29 – Perfis da fração mássica de CO_2 tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.

5.4.5 Fração mássica de CO na partícula em combustão

Os níveis mostrados de CO na caldeira podem atingir valores locais mais elevados para os casos de oxi-combustão (Hjarstman et al., 2009). Ainda no trabalho de Scheffknecht (2011), falam que as concentrações de CO são significativamente altas durante a pirólise em ambientes com CO_2 comparadas com ambientes de N_2 , isso especialmente a temperaturas maiores de 1123K. Também segundo Liu et al. (2005) os níveis de CO são elevados na zona de combustão, principalmente na região onde se concentram as partículas de carvão.

Na Figura 5.30 pode ser verificado o anterior, comparando a curva do ar atmosférico com as de oxi-combustão, onde se ilustra que são alcançadas maiores concentrações de CO no segundo caso mencionado. Inclusive pode ser constatado na Figura 5.31, já que para todos os casos de oxi-combustão são alcançadas maiores concentrações de CO no processo da queima.

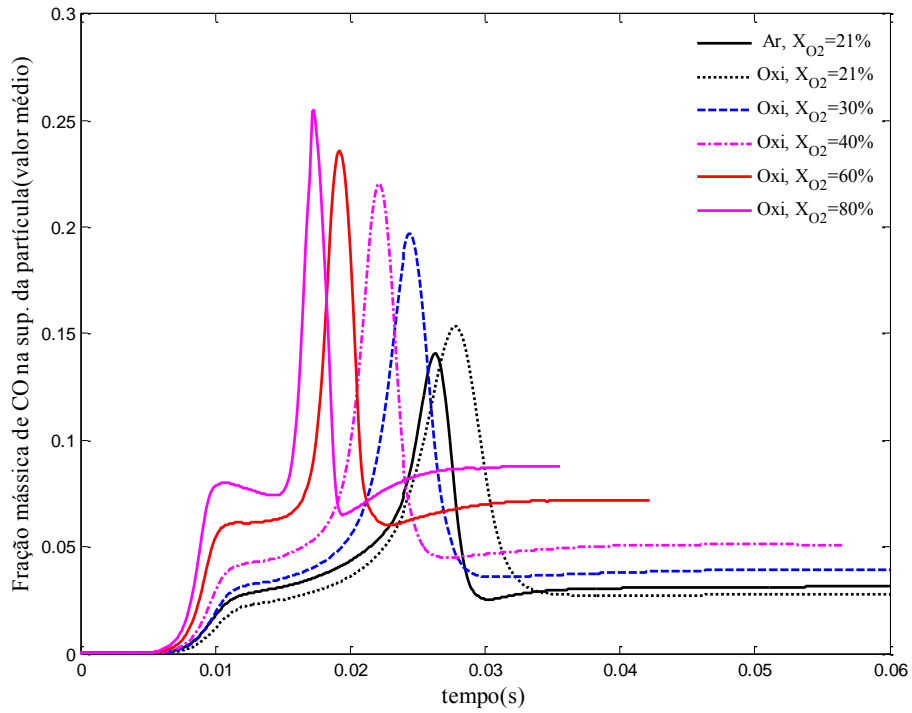


Figura 5.30 – Perfis de fração mássica de CO tomados na superfície da partícula em combustão.

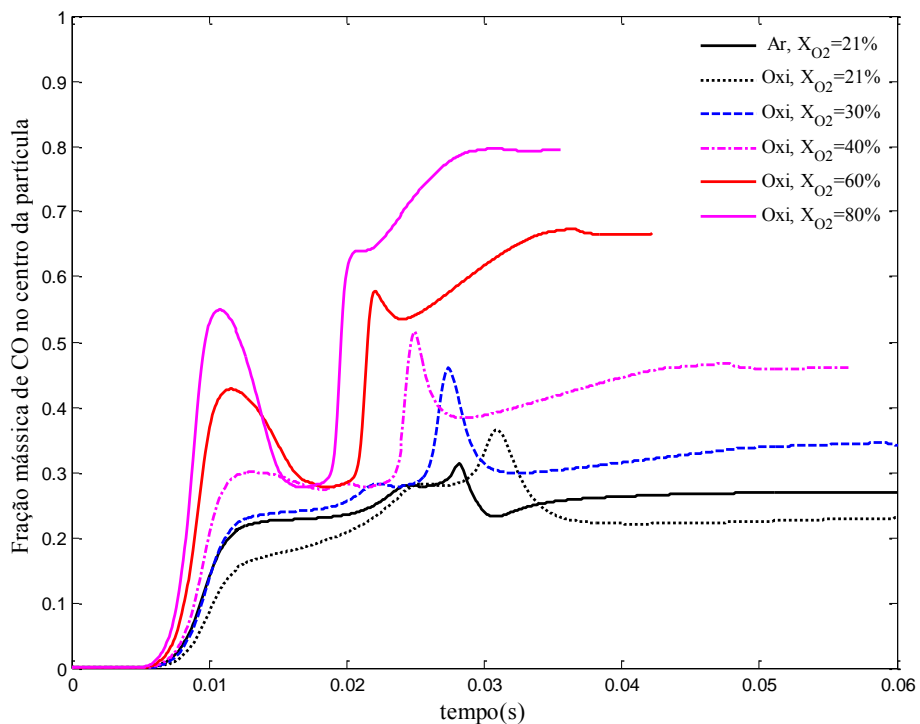


Figura 5.31 – Perfis de fração mássica de CO tomados no centro da partícula em combustão.

Os picos presentes na Figura 5.31 que podem ser vistos na figura 5.32. Esses picos geram-se provavelmente pelas fases presentes na combustão, já que como dito anteriormente as concentrações de CO são significativamente altas durante a pirólise em ambientes com CO₂ comparadas com ambientes de N₂, e não necessariamente essas concentrações são igualmente significativas nas outras fases da combustão.

Conclui-se então que as concentrações de CO nos gases de combustão são maiores na oxidação do que em condições de ar atmosférico. Isso é confirmado experimentalmente por Tan et al. (2010), que afirmam que esse fenômeno é, possivelmente, devido à taxa de difusão mais lenta de compostos voláteis sob altas concentrações de CO₂.

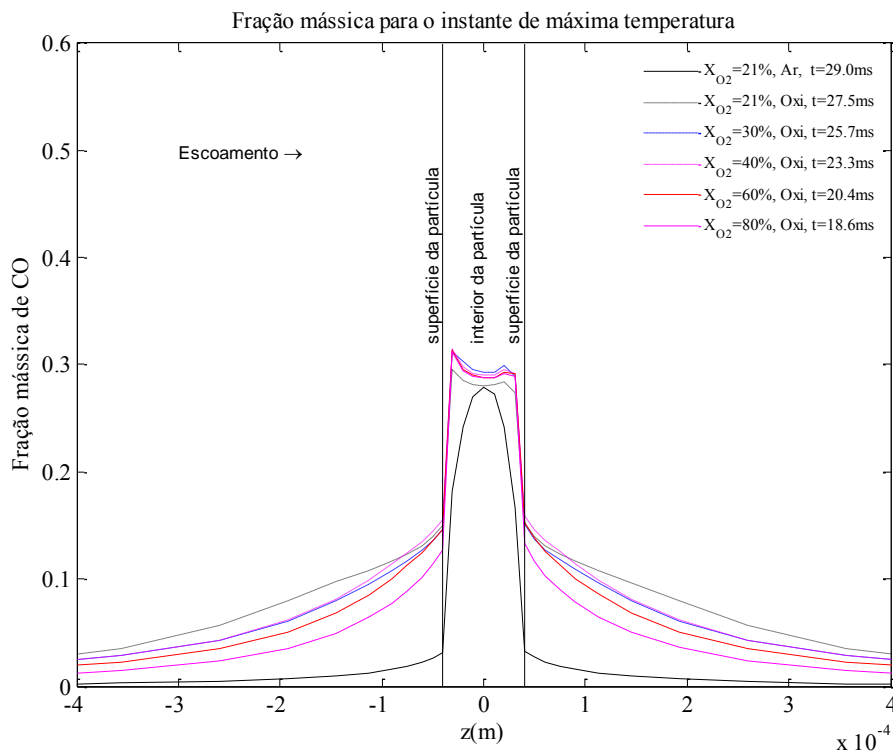


Figura 5.32 – Perfis da fração mássica de CO tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.

5.4.6 Fração mássica de H₂O na partícula em combustão

O H₂O surge como produto natural da pirólise, porém depois da pirólise na oxidação do coque também há formação de H₂O. Esse processo pode ser observado com clareza na Figura 5.33, especificamente nas curvas da fração mássica de H₂O na superfície da partícula em combustão para os ambientes com 60% e 80% de oxigênio no gás oxidante.

Diversos autores têm mencionado o incremento na formação de H_2O em ambientes O_2/CO_2 . Isso pode ser verificado na Figura 5.33, já que para o caso da combustão de carvão com concentrações de CO_2 similares às do N_2 contido no ar (21%), as concentrações de água alcançam níveis maiores, embora a diferença não seja relevante. No interior da partícula o processo varia e não se apresenta a mesma situação já que para o caso de carvão com concentrações de CO_2 similares às do N_2 contido no ar (21%), as concentrações de água alcançam níveis menores (Figura 5.34). Além disso o comportamento para essa mesma Figura com 40% de O_2 em ambiente O_2/CO_2 , apresenta as maiores concentrações de água.

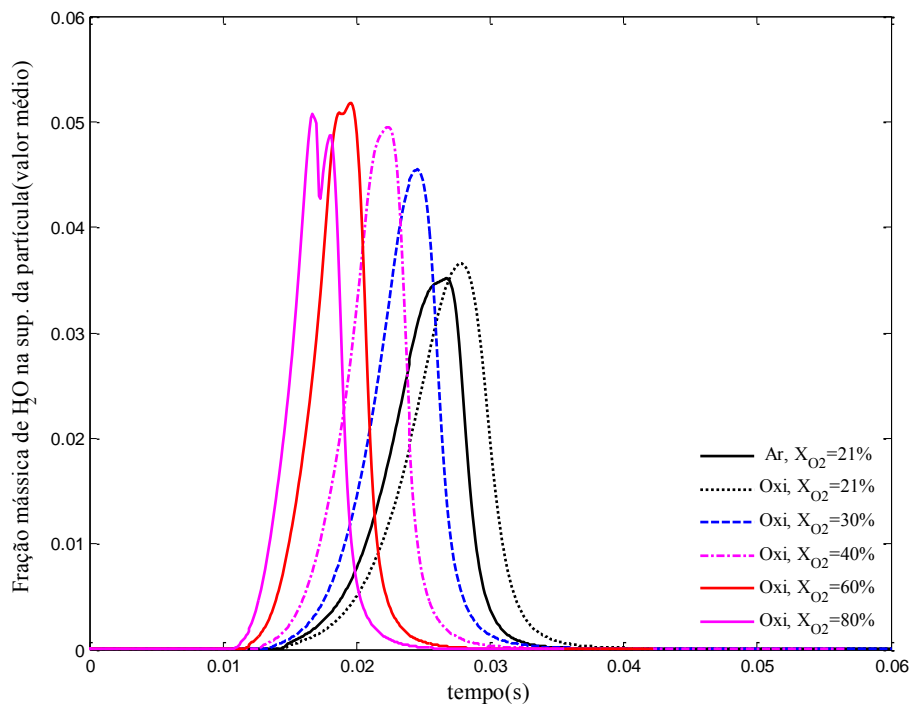


Figura 5.33 – Perfis de fração mássica de H_2O tomados na superfície da partícula em combustão.

O perfil da fração mássica de H_2O no centro e na superfície da partícula em combustão para o instante de máxima temperatura é apresentado na figura 5.35. Nessa Figura é constatado o incremento na formação de vapor de água em ambientes O_2/CO_2 . Entretanto os altos níveis são consideravelmente reduzidos na medida em que a curva se aproxima à partícula e ainda mais quando entra nela.

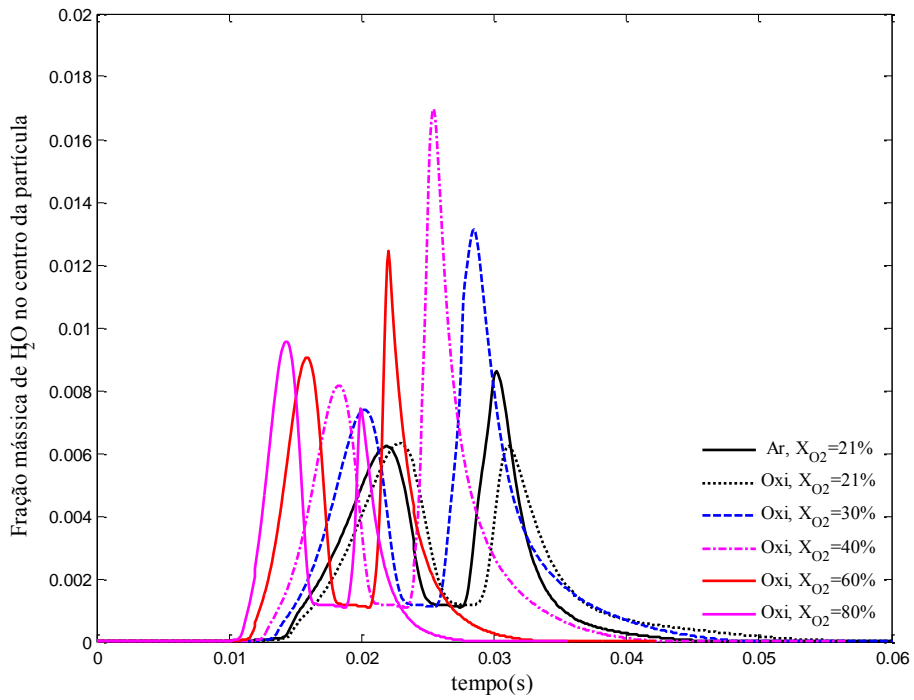


Figura 5.34 – Perfis de fração mássica de H₂O tomados no centro da partícula em combustão.

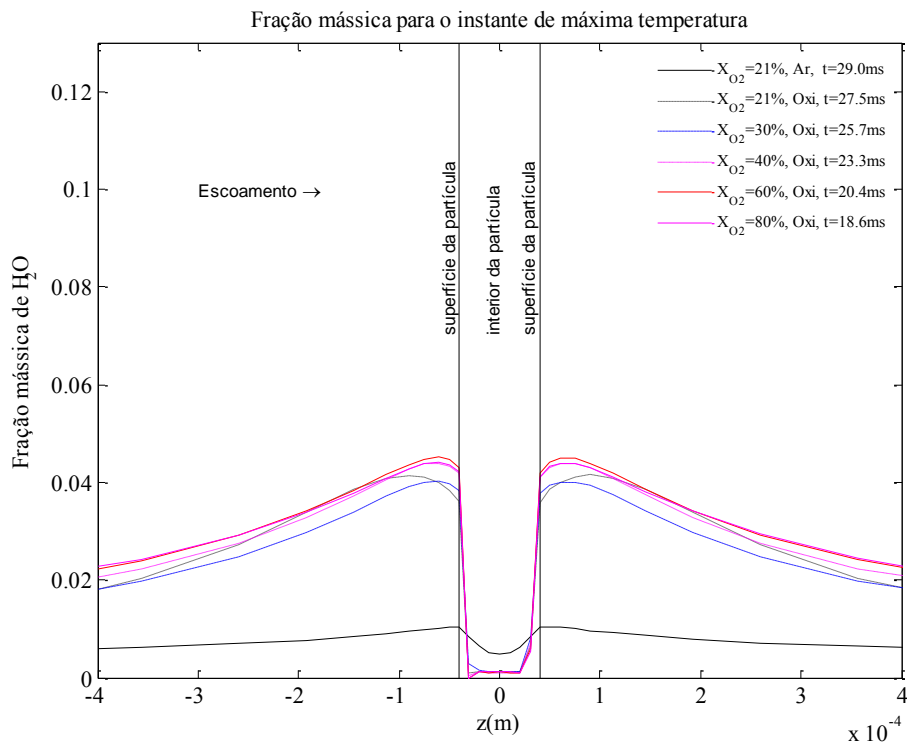


Figura 5.35 – Perfis da fração mássica de H₂O tomados na linha centro do domínio para o instante de máxima temperatura.

5.4.7 Fração mássica de N_2 na partícula em combustão

Para as simulações em ambientes O_2/CO_2 as concentrações iniciais de N_2 são consideradas nulas o qual pode ser observado nas Figuras 5.36 e 5.37, já que as concentrações de N_2 para os ambientes em condições de oxi-combustão são nulas. Esses resultados na natureza provavelmente não sejam iguais já que na hora de fazer a separação do N_2 do ar, o N_2 não é removido na sua totalidade.

Na figura 5.37 o N_2 para o caso da combustão da partícula em ambiente O_2/N_2 tem um instante onde desaparece.

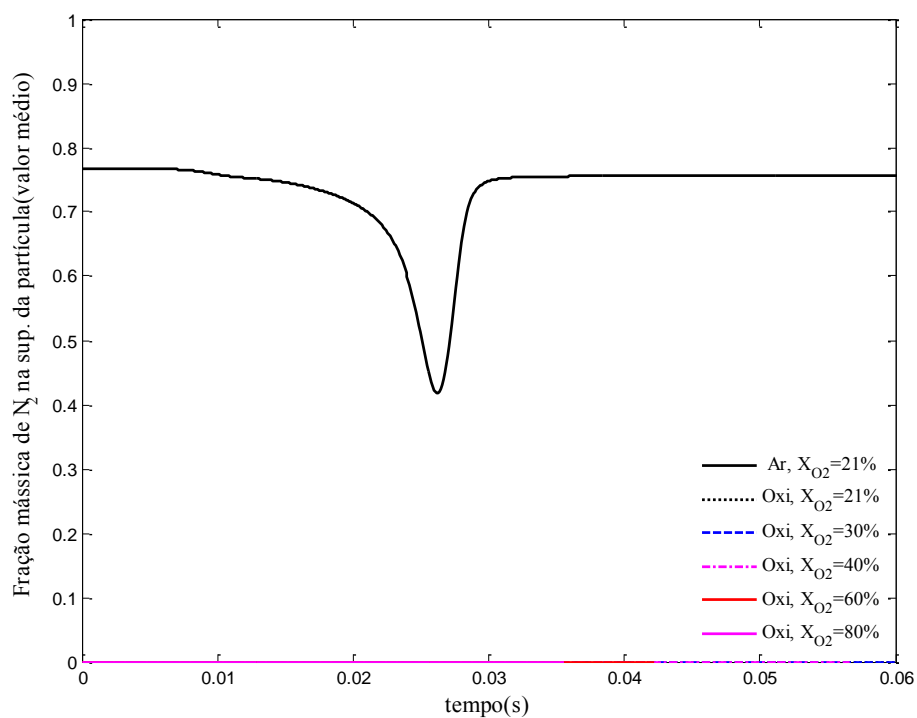


Figura 5.36 – Perfis de fração mássica de N_2 tomados na superfície da partícula em combustão.

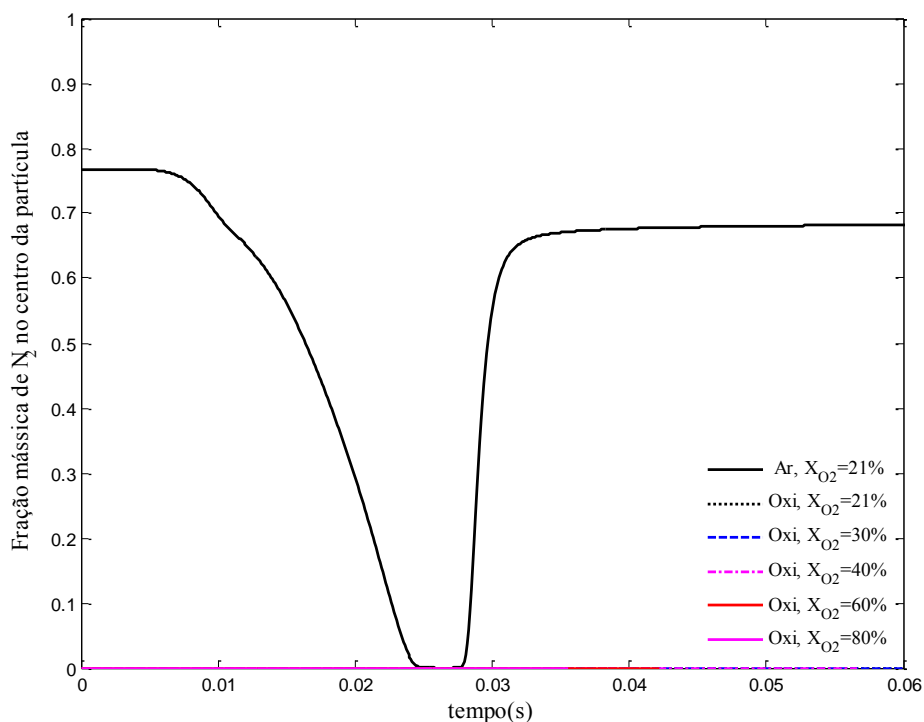


Figura 5.37 – Perfis fração mássica de N_2 tomados no centro da partícula em combustão.

5.4.8 Velocidade de escape dos gases na superfície da partícula em combustão

Velocidades altíssimas para o escape dos gases de combustão se apresentam em concentrações altas de oxigênio no gás oxidante na combustão. Isso pode ser observado na Figura 5.38, onde a velocidade para a mistura (80% O_2 / 20% CO_2) alcança valores muito altos em relação à combustão (maiores a 10 m/s). Essas velocidades concordam com curvas de temperatura e conversão de massa apresentadas nas Figuras 5.21 e 5.17, respectivamente. Também cabe ressaltar que a velocidade para o ar comparada com a velocidade para a oxi-combustão com 30% de O_2 , são semelhantes já que alcançam valores máximos muito similares e as curvas estão apenas um pouco deslocadas uma da outra.

Para os níveis de velocidade apresentados na figura 5.38, as partícula ficam sujeitas a níveis de pressão que podem fragmentá-las. Como a modelagem do presente trabalho não considera fragmentação para a partícula, então as simulações apenas apresentam resultados até o 90% da conversão de massa da partícula como mostrado na Figura 5.17.

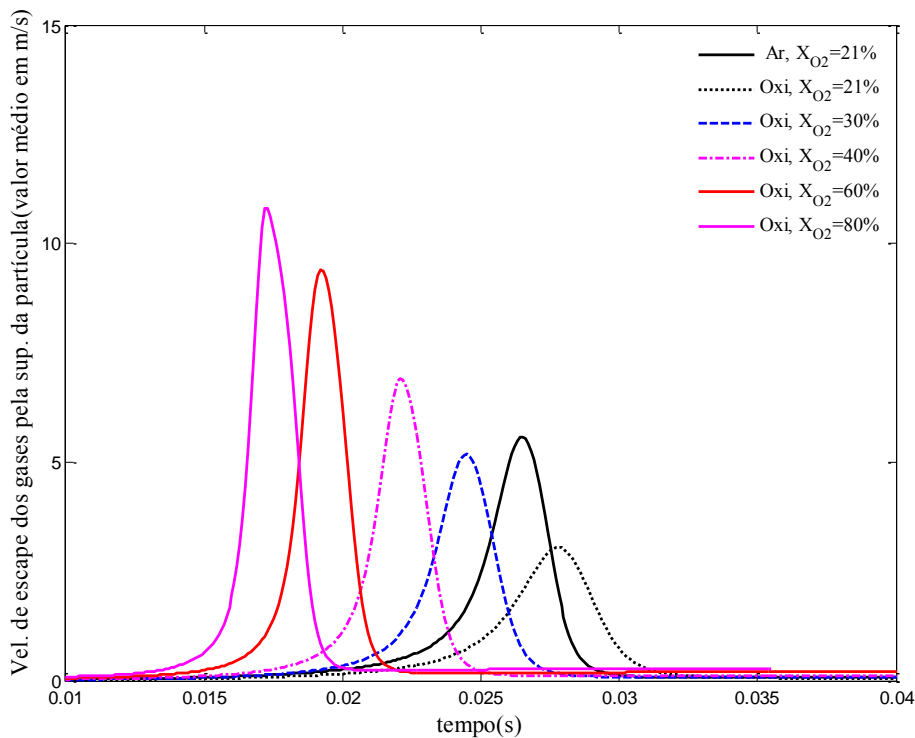


Figura 5.38 – Velocidade de escape dos gases na superfície da partícula.

5.4.9 Campos de temperatura, fração mássica e velocidade

Na figura 5.39 são apresentados campos de temperatura, fração mássica de O_2 e velocidade na superfície da partícula para o instante de máxima temperatura para o caso com ar atmosférico e para os casos de oxi-combustão com porcentagens de oxigênio de 21, 30, 40 e 60. Verifica-se que para o caso de 60% de O_2 na mistura O_2/CO_2 a temperatura (coluna da esquerda), fração mássica de O_2 (coluna do meio) e velocidade (coluna da direita), são maiores como mostrado nas Figuras 5.21, 5.24 e 5.38.

Campos de temperatura da superfície da partícula para vários instantes de tempo para ar atmosférico e para oxi-combustão com 30% de O_2 , são apresentados na Figura 5.40. Pode ser constatado como visto durante o presente trabalho e como mencionado por inúmeros autores, que o comportamento da temperatura é muito similar para esses dois casos. As diferenças mais notórias na Figura 5.40, se apresentam nos instantes de temperatura máxima já que embora sejam muito similares as máximas temperaturas na superfície da partícula para os dois casos, essas se apresentam em diferentes instantes de tempo. Deslocamento ilustrado na Figura 5.21

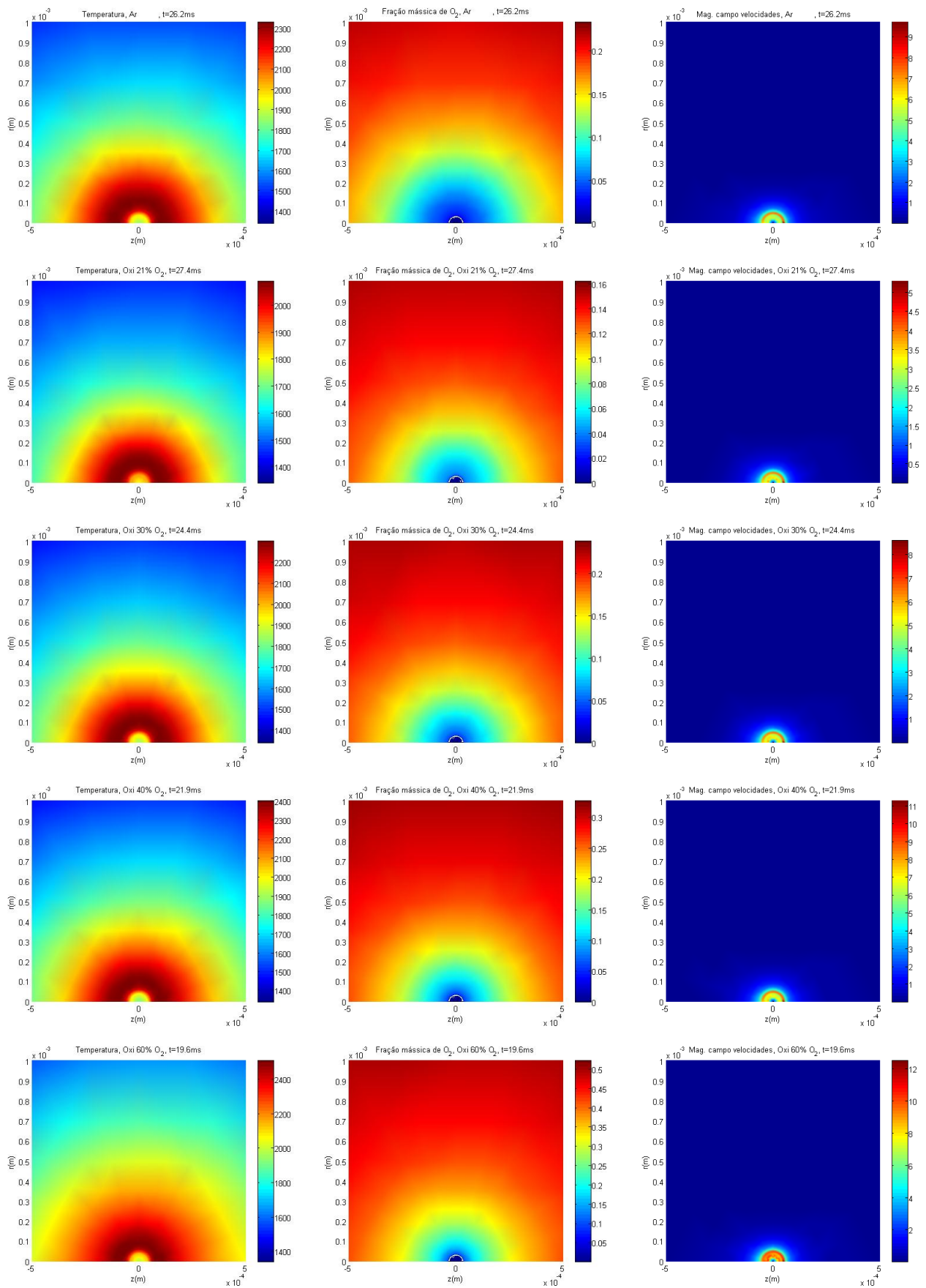


Figura 5.39 – Campos de temperatura, fração mássica e velocidade para vários instantes.

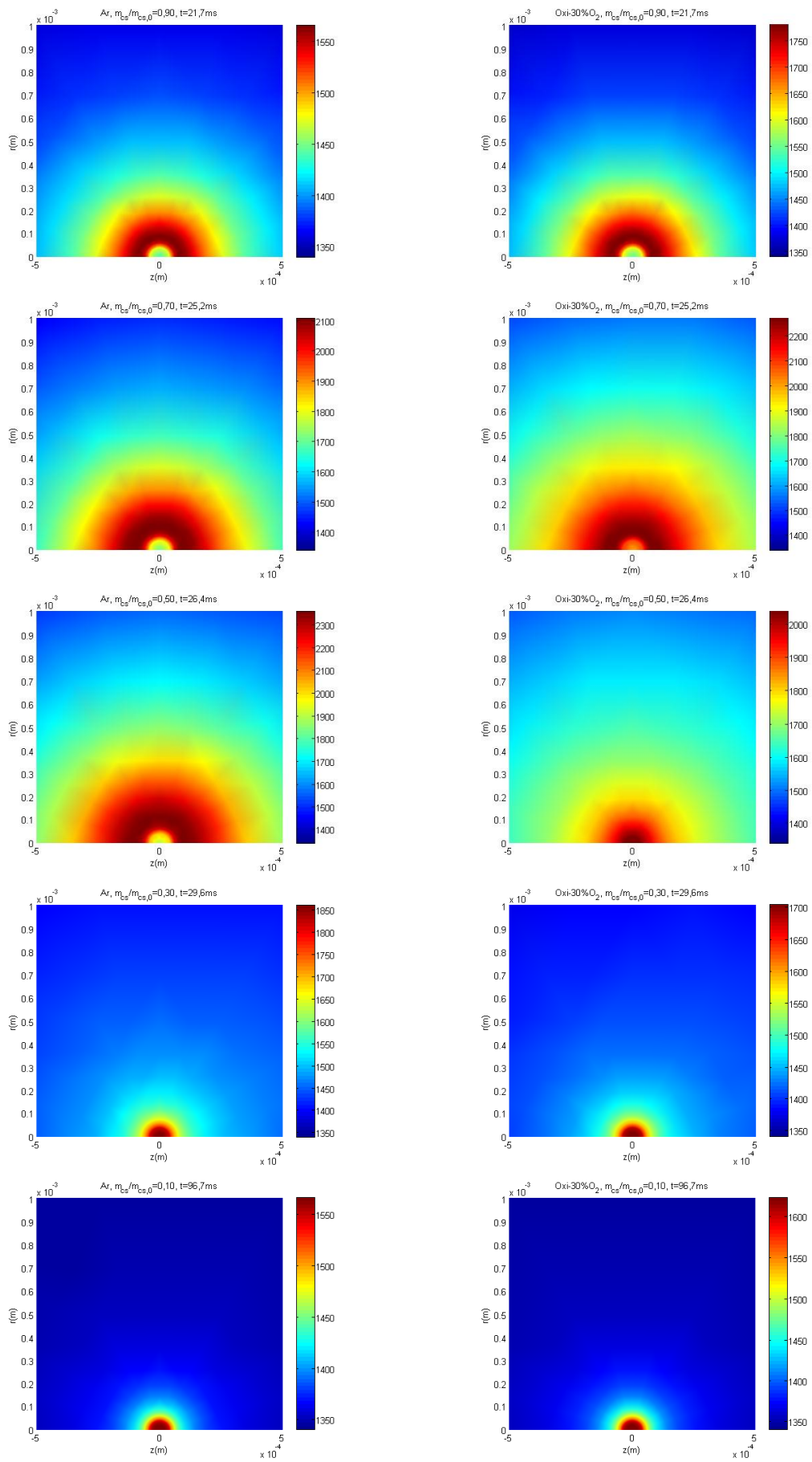


Figura 5.40 – Campos de temperatura para a combustão da partícula em ar atmosférico e em oxi-combustão com 30% de O₂ na mistura.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

No presente trabalho foi estudado qual é o efeito da substituição de N_2 por CO_2 na combustão de carvão em partículas através de simulações numéricas para um carvão betuminoso colombiano. Nas simulações foram analisadas: temperatura; conversão de massa; reatividade; velocidade dos gases de combustão e fração mássica para O_2 , CO_2 , CO , H_2O e N_2 , para todos os instantes de tempo da combustão e para todas as composições do gás oxidante escolhidas. Cinco diferentes porcentagens de O_2 (21, 30, 40, 60 e 80) na mistura O_2/CO_2 e ar atmosférico conformaram as seis composições do gás.

As predições numéricas mostraram excelente concordância com resultados experimentais e teóricos publicados na literatura especializada no assunto, mostrando que ao ajustar a relação entre o gás de combustão reciclado e a concentração de oxigênio na entrada do queimador, uma temperatura de chama adiabática semelhante à da combustão de carvão com ar atmosférico pode ser alcançada. Aproximadamente 30% de O_2 na mistura O_2/CO_2 é requerido para obter essa semelhança entre as temperaturas adiabáticas da chama com combustão convencional e oxi-combustão.

Como se esperava, a combustão em ambiente de oxigênio em um volume de 80% ocorre muito rápida e as temperaturas são muito altas. Por isso não é possível a utilização de O_2 em porcentagens tão altas para alimentar a combustão nos equipamentos atualmente disponíveis na indústria.

Nota-se que em condições de oxi-combustão, os perfis de fração mássica para o CO , CO_2 e H_2O alcançam valores mais elevados tanto na superfície quanto no centro da partícula. Para o caso do O_2 os valores dependerão da concentração desse mesmo na mistura do gás oxidante.

Finalmente, se conclui que a metodologia proposta para a modelagem de combustão de partículas de carvão realizada no trabalho foi adequada. Prova disso são os resultados obtidos para o carvão testado no trabalho de Maffei (2013), onde se verifica que as simulações captam as tendências observadas experimentalmente. A modelagem menciona todo o equacionamento matemático necessário para a simulação de partículas em combustão considerando as atmosferas O_2/NO_2 e O_2/CO_2 . Tal equacionamento foi

resolvido no código de dinâmica dos fluidos computacional desenvolvido em Cunha (2010). A modelagem também cita todas as composição e propriedades do carvão indispensáveis para as simulações. Tais propriedades são encontradas na literatura para o carvão escolhido a ser estudado no trabalho, outras são obtidas a partir do próprio equacionamento.

Como sugestões para trabalhos futuros, se propõem:

- Corroborar essas estimativas obtidas no presente trabalho, com medições experimentais, devido à incerteza existente nas simulações numéricas computacionais.
- Considerar fragmentação da partícula, para obter resultados mais semelhantes com a realidade.
- Considerar as várias partículas em combustão nas simulações a modo de obter medições mais exatas, já que as reações presentes em uma partícula em combustão alteram o ambiente perto delas e dessa forma o comportamento das outras partículas.
- Analisar o efeito da variação das emissões de SO_x e NO_x em um ambiente de oxidação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbas, A.H., Naser, J. e Dodds, D. (2011). “CFD modelling of air-fired and oxy-fuel combustion of lignite in a 100 KW furnace”. In: *Fuel* 90 (2011) 1778–1795.
- Abraham, B.M., Asbury, J.G., Lynch, E.P. e Teotia, A.P.S. (1982). “Coal–oxygen process provides CO₂ for enhanced recovery”. In: *Oil & Gas Journal* 80 (11), 68–70.
- Allam, R.J., White, V., Panesar, R.S. e Dillon, D. (2005). “Optimising the design of an oxyfuel-fired advanced supercritical PF boiler”. In: 30th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems. *Coal Technology: Yesterday–Today–Tomorrow*, April 17–21, Sakkestad, B.A. (ed). (Coal Technology Association, Clearwater, FL, USA).
- Andersen, J., Rasmussen, C.L., Giselsson, T. e Glarborg, P. (2009). “Global Combustion Mechanisms for Use in CFD Modeling under Oxy-Fuel Conditions”. In: *Energy & Fuels* 2009, 23, 1379–1389
- Anthony, E.J. e Preto, F. (1995). “Pressurised Combustion in FBC Systems”. In: Blackie Academic and Professional, London, 1995.
- Arias, B., Rubeira, F., Pevida, C. e PIS, J.J. (2008). “Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion”. In: *Fuel*, v. 87, p. 2753-2759, 2008.
- ASTMD (2011) American Society for testing and materials. “ASTMD -388-777”. <http://enterprise.astm.org/filtrexx40.cgi?+REDLINE_PAGES/D388.htm>.
- Atkinson, B. e Merrick D. (1982). “Mathematical models of the thermal decomposition of coal”. 4. Heat transfer and temperature profiles in a coke-oven charge. In: National Coal Board, Coal Research Establishment, Stoke Orchard, Cheltenham, Glos., GL62 4RZ, UK.
- Bellais, M. (2007). “Modeling of the pyrolysis of large wood particles”, Doctoral Thesis, Division of Chemical Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, KTH - Royal Institute of Technology.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. e Lightfoot, E.N. (2001). “Transport Phenomena”. Second Edition, John Wiley & Sons. ISBN 0-471-41077-2.
- Biscaia, A.T. (2008). “Análise da volatilização da biomassa e utilização em modelo de simulação de combustão”, Dissertação de mestrado. Intituto superior técnico, Lisboa, Portugal.

- Bliek, A., Poelje W.M., Swaaij, W.P.M. e Beckum F.P.H. (1985). “Effects of Intraparticle Heat and Mass Transfer During Devolatilization of a Single Coal Particle” In: *AIChE Journal* (Vol. 31, No. 10).
- Buhre, B.J.P., Elliott, L.K., Sheng, C.D., Gupta, R.P. e Wall, T.F. (2005). “Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation”. In: *Energy and Combustion Science* 31, 283–307.
- Casaca, C. (2008) “Utilização de biomassa como combustível secundário em processos de co-combustão e reburning”. Tese de Doutorado. Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.
- CEPA (1999) Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada. “24 – carvão mineral”. <<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/carvao.html>>
- CEPAC (2008) Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono. “O que é sequestro de Carbono?” <http://www.pucrs.br/cepac/?p=sequestro_carbono>.
- Cerrejón (2012). <<http://www.cerrejon.com/site/nuestra-empresa.aspx>>.
- Chakravarti, S., Gupta, A. e Hunek, B. (2001). “Advanced Technology for the capture of carbon dioxide from Flue Gases”. In: *First National Conference on carbon sequestration 2001*.
- Cremasco, M.A. (2002). “Fundamentos de transferência de massa”. Editora da Unicamp, 2002.
- Croiset, E., Douglas, P.L. e Tan, Y. (2005). “Coal oxyfuel combustion: a review”. In: *30th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems—Clearwater Coal Conference Clearwater, FL, USA*.
- Croiset, E., e Thambimuthu, K.V. e Palmer, A. (2000). “Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixtures Compared with Air”. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 78, April 2000.
- Croiset, E. e Thambimuthu, K.V. (2001). “NO_x and SO₂ Emissions From O₂/CO₂ Recycle Coal Combustion”. In: *Fuel* (80)14 pp. 2117-2121, 2001.
- Cuiden (2011), ciudad de la Energía. “Tecnologías del CO₂, proyecto OXYCFB300”. <<http://ciuden.es/index.php/es/tecnologias/instalaciones/esco2>>.
- Cunha, F., A. (2010). “Modelo matemático para estudo de processos reativos de partículas de carvão e biomassa”, Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Brasil.
- Curtiss, C. F. e Hirschfelder, J. O.: *J. Chem. Phys.*, 17,550 (1949).

- Dutta, S., Wen, C.Y. e Belt, R.J. (1977). Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide Atmosphere. Industrial Engineering Chemical Process Design Development, v. 16, n° 1, p. 20-30.
- Frassoldati, A., Cuoci, A., Faravelli, T., Ranzi, E., Candusso, C. e Tolazzi, D. (2009). “Simplified kinetic schemes for oxy-fuel combustion”. In: 1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy – S4FE 2009
- GCCSI (2012) Global carbon capture and storage institute. “Oxyfuel combustion progress for power generation”. <<http://www.globalccsinstitute.com/publications/global-status-ccs-2012/online/48281>>.
- Greenpeace (2008). “Greenpeace report finds CCS is unproven, risky and expensive”. <<http://www.greenpeace.org/international/en/news/features/ccs-not-going-to-save-the-clim/>>.
- Guedea, I., Pallarès, D., Díez, L.I. e Johnsson, F. (2013). “Conversion of large coal particles under O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres—Experiments and modeling”. In: Fuel Processing Technology 112 (2013) 118–128.
- Gupta, R.P., Khare, S., Wall, T.F., Eriksson, K., Lundstrom, D., Eriksson, J. e Spero, C. (2006). “Adaption of gas emissivity models for CFD based radiative transfer in large air-fired and oxy-fired furnaces”. In: 31st International Conference on Coal Utilisation and Fuel Systems, Clearwater.
- Ha, J. e Zhu, Z. (1998). “Computation of Turbulent Reactive Flows In Industrial Burners”. In: Applied Mathematical Modeling, 22, 1059-1070.
- Hjærtstam, S., Andersson, K., Johnsson, F. e Leckner, B. (2009). “Combustion characteristics of lignite-fired oxy-fuel flames”. In: Fuel Journal 88 (2009) 2216–2224.
- Hottel, H.C. e Sarofim, A.F. (1967). “Radiative Transfer”. McGraw-Hill, Inc., New York, 1967.
- IEA (2004) International Energy Agency. “Clean Coal Technologies Accelerating Commercial and Policy Drivers for Deployment”. <<http://www.iea-coal.co.uk/site/ieacc/home/>>.
- IFP, (2006) International Symposium: “Reduction of emissions and geological storage of CO₂-innovation and industrial stakes available” <<http://www.ifp.fr/>>.
- IPCC (2004). “Intergovernmental Panel on Climate Change”. 27 Oct. 2004 <<http://www.ipcc.ch/>>.

- Johansson, R., Andersson, K., Leckner, B. e Thunman, H. (2010). “Models for gaseous radiative heat transfer applied to oxy-fuel conditions in boilers”. In: *Int J Heat Mass Transfer* 2010;53:220–30
- Jones, W.P. e Lindstedt, R. P. (1988). “Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion”. In: *Combustion and flame* 73:233-249 (1988) 233
- Khare, S., Wall, T.F., Gupta, R.P., Elliott, L. e Buhre, B. (2005). “Oxy-fuel (O₂/CO₂, O₂/RFG) technology for sequestration-ready CO₂ and emission compliance”. In: *30th International Conference on Coal Utilisation and Fuel Systems, Clearwater*.
- Khare, S., Wall, T.F., Farida, A.Z., Liu, Y., Moghtaderi, B. e Gupta, R.P. (2008). “Factors influencing the ignition of flames from air-fired swirl pf burners retrofitted to oxy-fuel”. In: *Fuel* 87, 1042–1049.
- Khare, S.P., Wall, T.F., Gupta, R.P., Elliott, L.K. e Buhre B.J.P. (2005) “Oxy-Fuel (O₂/CO₂, O₂/RFG) Technology for Sequestration-Ready CO₂ and Emission Compliance”. In: *The Clearwater Coal Conference: The 30th International TechnicalConference on Coal Utilisation and Fuel Systems, Coal Technology: Yesterday–Today–Tomorrow, 2005*.
- Kiga, T. (2001). In: *Proceedings in Miura, T. (ed) (Nova Science Publishers Inc, Huntington, NY), pp. 185–241*.
- Kobayashi, H., Howard, J. B. e Sarofim, A. F. (1976). “Coal devolatilization at high temperatures”. In: *Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology¹, Cambridge, Massachusetts 02139*.
- Krishnamoorthy. G., Sami, M., Orsino, S., Perera, A., Shahnam, M. e Huckaby, E.D. (2010). “Radiation modeling in oxy-fuel combustion scenarios”. In: *Int J Comput Fluid Dyn* 2010;24:69–82.
- Law, C.K. (2006). “*Combustion, Physics*”. Cambridge University Press The Edinburgh Building, Cambridge cb2 2ru, UK.
- Leandro, D.Z., Gabriel, M.F.G., Antonio, V. e Eduardo, O. (2011). “Utilização do processo de oxi-combustão em planta piloto de combustão em leito fluidizado borbulhante visando a recuperação de CO₂”. In: *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)*.
- Lehto, J. (2007). “Development and characterization of test reactor with results of application to pyrolysis kinetic of peat and biomass fuels”. *Teses for the degree of doctor, Tampere University of Technology, on the 7th of June (2007)*.

- Lima, A.P. (2008). “Análise político-institucional da gestão das águas na Bacia Lagos São João, RJ”. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil.
- Liu, H., Zailani, R. e Gibbis, B.M. (2005). “Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂”. In: *Fuel*, Vol. 84, pp 833 – 840, 2005.
- Liu, X., Xu, M. Yao, H., Gu, Y., Si, C. e Xiong, C. (2013). “Comparison of Char Structural Characteristics and Reactivity During Conventional Air and Oxy-Fuel Combustion”. In: *Cleaner Combustion and Sustainable World*. 2013, pp 989-998.
- Lundström, D., Eriksson, J., Anheden, M., Gupta, R., Wall, T. e Spero, C. (2006). “The use of CFD modeling to compare air and oxy-firing of a retrofitted pulverized fuel boiler.” In: *Proceedings of the 31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, May 21–26, Sakkestad, B.A. (ed) Clearwater, FL, USA,. (Coal Technology Association).
- Maffei, T. (2013). “Kinetic Model of Coal Combustion”. Tesi di Dottorato, POLITECNICO DI MILANO, Milano.
- Man, C.K., Gibbins, J.R. e Cashdollar K.L. (2008) “Effect of Coal Type and Oxyfuel Combustion Parameters on Pulverised Fuel Ignition”. In: Dept. of Mechanical Engineering, Imperial College, London SW7 2AZ, England. And National Institute for Occupational Safety and Health, Pittsburgh Research Laboratory, Pittsburgh, PA 15236, USA.
- Merrick, D. (1982). “Mathematical models of the thermal decomposition of coal”. 2. Specific heats and heats of reaction. In: National Coal Board, Coal Research Establishment, Stoke Orchard, Cheltenham, Glos., GL52 4RZ, UK.
- Molburg, J.C., Doctor, R.C., Brockmeier, N.F. e Plasynski, S. (2001). “CO₂ capture from PC boilers with O₂-firing”. In: *Eighteenth Annual International Pittsburgh Coal Conference 2001*.
- Murphy, J.J. e Shaddix, C.R. (2005). “Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments”. In: *Combustion and Flame* 144 (2006) 710–729.
- Netl (2011), National Energy Technology Laboratory “What is oxyfuel combustion?”. <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/cfpp/technologies/oxy_combustion.html>.
- Nikolopoulos, N., Nikolopoulos, A., Karampinis, E., Grammelis, P. e Kakaras, E. (2011). “Numerical investigation of the oxy-fuel combustion in large scale boilers adopting the ECO-Scrub technology”. In: *Fuel* 90 (2011) 198–214.

- Okazaki, K. e Ando, T. (1997). “NO_x reduction mechanism in coal combustion with recycled CO₂”. In: *Energy*, 22 (1997) 207-215.
- OXYCFB300 (2012). “El proyecto compostilla OXYCFB300”. 1 october, 2012 <<http://compostillaproject.eu/>>.
- Patankar, S. V. (1980). “Numerical Heat Transfer and Fluid Flow”. Hemisphere-McGraw-Hill, Washington, DC.
- Peters, N. (1985). “Numerical and Asymptotic Analysis of Systematically Reduced Reaction Schemes for Hydrocarbon Flames”. *Lecture Notes in Physics*, vol. 241, pp. 90–109.
- PSF (2009) Portal São Francisco. “Carvão Mineral, O que é carvão mineral?”. <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/carvao-mineral/index.php>>
- Ragland, K.W. e Borman, G.L. (1998). “Combustion Engineering”. McGraw-Hill, USA.
- Rao, A.B. e Rubin, E.S. (2002). “A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control”. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4467–4475.
- Rathnam, R.K., Elliott, L., Moghtaderi, B., Gupta, R. e Wall, T.F. (2006). “Differences in coal reactivity in air and oxy-fuel conditions and implications for coal burnout”. In: 31st International Conference on Coal Utilisation and Fuel Systems, Clearwater.
- Renu, K. R., Elliott, L., Moghtaderi, B., Gupta, R. e Wall, T.F. (2006). “Differences in coal reactivity in air and oxy-fuel conditions and implications for coal burnout”. In: *The Clearwater Coal Conference: The 31st International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Coal Technology: Whats Next?*, 2006.
- Rojas, A.F. e Barraza, J.M. (2007) “Efecto de las condiciones de desvolatilización de carbones pulverizados sobre las características físicas de carbonizados”. In: *Revista Ingeniería e Investigación* VOL. 27 No.1, Abril de 2007 (32-40).
- Rojas, A.F., Barraza, J.M. e Barranco, R. (2009). “Cambios morfológicos de carbones pulverizados durante su desvolatilización”. In: *Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, Facultad de Ingeniería y Administración, Carrera 32, Barrio Chapinero, Vía Candelaria, Palmira, Valle del Cauca, Colombia*.
- Santos, S., Haines, M. e Davison, J. (2006). “Challenges in the development of oxy-combustion technology for coal fired power plant”. In: *31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, Sakkestad, B.A. (ed). (Coal Technology Association, Sheraton Sand Key, Clearwater, FL, USA), p. 1.

- Scheffknecht, G., Al-Makhadmeh, L., Schnell, U. e Maier, J. (2011). "Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art". In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5S (2011) S16–S35.
- Seshadri, K. e Peters, N. (1988). "Asymptotic Structure and Extinction of Methane-Air Diffusion Flames". In: *combustion and flame* 73:23--44 (1988).
- Shaddix, C.R. e Murphy J.J. (2003). "Coal char combustion reactivity in oxy-fuel applications". In: *Twentieth Pittsburgh Coal Conference 2003*.
- Shahani, G.H., Bucci, D., De Vincentis, D., Goff, S. e Mucher, M.B. (1994). "Intensify Waste Combustion with Oxygen Enrichment". In: *Air Products Publication, Reprinted from Chemical Engineering*, by McGraw-Hill, 1994.
- Shahani, G.H., Gunardson, H.H. e Easterbrook, N.C. (1996). "Consider Oxygen for Hydrocarbon Oxidations". In: *Chemical Engineering Progress*, Vol. 92(11), pp 66-71, 1996.
- Shaddix, C.R. e Molina, A. (2007). "Influence of CO₂ on coal char combustion kinetics in oxy-fuel applications". In: *5th US Combustion Meeting Organized by the Western States Section of the Combustion Institute. (The University of California at San Diego, 2007, The University of California at San Diego)*
- Singh, D., Croiset, E., Douglas, P.L. e Douglas, M. A. (2003) "Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion". In: *Energy Conversion and Management*, Vol. 44, pp. 3073-3091, 2003.
- Smith, M.B. e March, J. (1985). "March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure". (3rd ed.), New York: Wiley.
- Spero, C. (2007). "Status of calide (30MWe) oxyfuel project". In: *2nd Workshop of the Oxy-fuel Combustion Network, January 25–26. (Hilton Garden Inn, Windsor, Conneticut)*.
- Stromberg, L., Lindgren, G., Jacoby, J., Giering, R., Anheden, M., Burchardt, U., Altmann, H., Kluger, F. e Stamatelopoulos, G.N. (2009). "30 MWth oxyfuel power plant on Schwarze Pump". In: *Energy Procedia*, v. 1, p. 581-589, 2009.
- Tan, Y., Croiset, E. and Douglas, M.A. (2006). "Thambimuthu V. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas". In: *Fuel*, Volume 85, Issue 4, March 2006, Pages 507–512.
- Thambimuthu, K., Davidson, J. e Murlidhar (2002). "CO₂ capture and reuse". In: *IPCC workshop on Carbon capture 2002*.

- Thunman, H., Niklasson, F., Johnsson, F. and Leckner, B. (2001). "Composition of Volatile Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modeling of Fixed or Fluidized Beds". In: *Energy & Fuels*, 15, 1488-1497.
- Tillman, D.A. (1991). "The Combustion of Solid Fuels and Waste". Academic Press, INC. San Diego, California.
- Toporov, D., Bocian, P., Heil, P., Kellermann, A., Stadler, H., Tschunko, S., Förster, M. e Kneer, R. (2008). "Detailed investigation of a pulverized fuel swirl flame in CO₂/O₂ atmosphere". In: *Combustion and Flame*, Volume 155, issue (December, 2008), p. 605-618. ISSN: 0010-2180 DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.05.008 Elsevier Science.
- Turns, S.R. (2000). "An Introduction to Combustion". Propulsion Engineering Research Center and Department of Mechanical and Nuclear Engineering, The Pennsylvania State University, 2nd edition.
- Turns, S.R. (2004). "An Introduction to Combustion". McGraw-Hill, USA.
- UNperiódico (2011). "Polvo de carbón: una bomba de tiempo en las minas del país". Periódico de la Universidad Nacional de Colombia, mayo 7 de 2011. <<http://www.unperiodico.unal.edu.co/en/dper/article/polvo-de-carbon-una-bomba-de-tiempo-en-las-minas-del-pais.html>>.
- UPME (2005), Unidad de planeación minero energética "La cadena del carbón". 52 p. Bogotá, D.C. <www.simco.gov.co>.
- UPME (2012), Unidad de planeación minero energética. "Cadena del carbón". Bogotá, D.C. <<http://www.simco.gov.co/>>.
- Várhegyi, G., Szabó, P., Jakab, E. e Till, F. (1996). "Mathematical modeling of char reactivity in Ar–O₂ and CO₂–O₂ mixtures". In: *Energy Fuels* 10 (1996) 1208–1214.
- Várhegyi, G. e Till, F. (1999). "Comparison of temperature-programmed char combustion in CO₂–O₂ and Ar–O₂ mixtures at elevated pressure" In: *Energy Fuels*, 13 (1999), pp. 539–540.
- Vattenfall (2011) carbon capture and storage - Oxy-fuel combustion. <<http://www.vattenfall.com/en/ccs/oxyfuel-combustion.htm>>.
- Vattenfall (2012), Carbon capture and storage – a bridging technology. "Pilot plants – OxyCoal UK". <<http://www.vattenfall.com/en/ccs/pilot-plant.htm>>.
- Viskanta, R. (2005). "Combustion and Heat Transfer in Inert Porous Media". In: *Handbook of Porous Media*, 2^a ed, CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton.

- Wall, T. (2005). “Fundamentals of oxy-fuel combustion”. In: Inaugural Workshop of the Oxy-fuel Combustion Network, November 29–30 Cottbus, Germany.
- Wall, T.F. (2007). “Combustion processes for carbon capture”. In: Combustion Institute, pp. 31–47.
- Wall, T., Liu Y., Spero C., Elliott L., Khare S., Rathnam R., ZeenathalF., Moghtaderi B., Buhre B., Sheng C., Gupta R, Yamada T., Makino K. e Yu J., (2009). “An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development”. In: chemical engineering research and design 87 (2009) 1003–1016.
- Wall, T.F. e Yu, J. (2009). “Coal-fired oxy-fuel technology status and progress to deployment”. In: 34th International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater.
- Warnatz, J., Maas, U. e Dibble, R.W. (2006). “Combustion”. Library of Congress Control Number: 2006927345, Verlag Berlin Heidelberg Germany, 4th Edition
- WCI (2005). “World Coal Intitute”. < <http://www.worldcoal.org/coal/>>.
- Westbrook, C.K. e Dryer, F.C. (1984). “Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion”. In: Energy and Combustion Science, 10, 1-57.
- Whitaker, S. (2005). “Coupled, Nonlinear Mass Transfer and Heterogeneous Reaction in Porous Media”. In: Handbook of Porous Media, 2^a ed, CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- White, C.M., Strazisar, B.R., Granite, E.J., Hoffman, J.S. e Pennline, H.W. (2003). In: Journal of the Air & Waste Management Association, 53(6): 645–715.
- Yamada, T., Tamura, M., Fujimori, T., Khare, S., Wall, T.F., Isherwood, B. e Spero, C. (2006). “Comparison of combustion characteristics of between oxy-fuel and air combustion” In: 31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, May 21–26, Sakkestad, B.A. (ed). (Coal Technology Association, Sheraton Sand Key, Clearwater, FL, USA), p. 17.
- Yin, C., Rosendahl, L.A. e Kaer, S.K. (2011). “Chemistry and radiation in oxy-fuel combustion: A computational fluid dynamics modeling study” In: Fuel 90 (2011) 2519–2529. Department of Energy Technology, Aalborg University, Denmark.
- Ziemniczac, A. e da Silva, C.V. (2012) “Análise do processo de oxi-combustão de carvão pulverizado em um gerador de vapor usando CFD”. In : Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da URI Vol.8, N.14: p.48-64, Maio/2012.
- Zhou, X. e Mahalingam, S. (2001). “Evaluation of reduced mechanism for modeling combustion of pyrolysis gas in wildland fires”. In: Combust. Sci. Technol., 171, 39–70