



MÉTODO ALTERNATIVO PARA DETERMINAR O COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE O₂ E O SEU USO PARA DETERMINAR O MECANISMO DE CONTROLE DA QUEIMA DE CARBONO

Francisco José dos Santos

UNESP-IGCE-Departamento de Física

Cx.P.178 - 13500- 970 - Rio Claro, São Paulo , Brasil

Petrus Paulo Combas E. da Silva

UNESP-IGCE-Departamento de Física

Cx.P.178 - 13500- 970 - Rio Claro, São Paulo , Brasil

Resumo. *Este trabalho apresenta um procedimento experimental alternativo para determinar o coeficiente de difusão de oxigênio, através da medida da taxa específica de queima de carbono. A quantidade de oxigênio consumido é determinado pelo consumo de carbono e pelo produto final da reação (CO ou CO₂) calculando-se então o número de moles reagido e o seu volume. A partir da relação entre o volume de O₂ consumido e o volume de gás formado, e com a hipótese de que o gás se expande radialmente formando uma esfera; a variação do raio no tempo pode ser dimensionalmente interpretada como a velocidade de difusão e analogamente o crescimento da área da esfera por unidade de tempo representa o coeficiente de difusão. Resultados baseados em dados experimentais da queima de carbono ,disponíveis na literatura mostram que o coeficiente de difusão assim calculado permite determinar o mecanismo de controle da queima.*

Palavras-chave: *Queima de carbono, Coeficiente de difusão, Mecanismos de controle da combustão*

1.INTRODUÇÃO

Estudos realizados desde Smith e Gudmundsen (1931); Tu ,Davis e Hottel (1934) até recentemente com Hurt (1998) sobre a queima de combustíveis sólidos nas suas diversas formas como coque, carvão mineral, carvão vegetal, eletrodo de carbono etc..., mostram as dificuldades de se estabelecer com segurança o mecanismo controlador da queima.

O controle da queima como mostrado por Kanury (1977), passa pela etapa mais lenta do processo de combustão, podendo ser controle cinético para temperaturas mais baixas, controle difusional à temperaturas mais altas, ou por mais de um mecanismo para faixas de temperatura de transição.

A descrição correta das taxas de queima de um combustível e a determinação do regime de controle da combustão, envolve o conhecimento da caracterização físico química do combustível, da concentração de gases na atmosfera de queima, da temperatura e velocidade do gás, dos produtos finais resultantes da reação etc... Além disso é muito importante a obtenção de dados experimentais de queima em um amplo intervalo de temperatura para se conhecer para cada combustível, as suas regiões de controle cinético, misto ou difusional.

Apresenta-se neste trabalho como método alternativo para determinar o mecanismo de controle da queima, o cálculo de um coeficiente aparente de difusão de oxigênio através da medida da perda de massa do combustível, por unidade de tempo.

2. CONCEITOS E MÉTODO

Considerando-se que o produto da queima de carbono é um gás, o método consiste em calcular o número de moles de gás formado e o seu volume. Com a hipótese de que o gás formado se expande radialmente formando uma esfera, a variação do raio no tempo pode ser dimensionalmente interpretada como a velocidade de difusão; analogamente o crescimento da área da esfera por unidade de tempo representa o coeficiente de difusão. Dessa maneira tem-se para o cálculo da velocidade de difusão, que o volume da esfera é determinado por:

$$V = \eta \cdot \left(\frac{\Delta M}{12} \right) \cdot V_M \cdot \left(\frac{T_g}{273} \right) \quad (1)$$

$$V = \left(\frac{4\pi}{3} \right) \cdot r^3, \text{ portanto } r = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

$$A = 4\pi \cdot r^2, \text{ portanto } A = 4\pi \cdot \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{2/3} \quad (3) \quad \text{onde:}$$

V = volume do gás formado (m³)

V_M = volume molar; 22,4 m³ por kmol nas CNTP

ΔM = massa de carbono consumida (kg)

η = fator numérico, com valor 1 quando o produto final é CO₂ e 1/2, quando o produto final é CO.

T_g = temperatura do gás (K)

A = área da esfera de gás (m²)

r = raio da esfera (m)

Considerando-se controle difusional, e que segundo Field et al. (1967), para partículas maiores de 1 mm, o produto final da queima é CO₂, e portanto $\eta = 1$, temos:

$$r = \left(1,6 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta M \cdot T_g \right)^{1/3} \quad (4)$$

$$A = \left(0,0727 \cdot \Delta M \cdot T_g \right)^{2/3} \quad (5)$$

Temos então que a velocidade de difusão U_d , e o coeficiente de difusão C_d do O₂, podem ser calculados como:

$$U_d = \frac{r}{t_q} \quad (6)$$

$$C_d = \frac{A}{t_q} \quad (7),$$

onde t_q é o tempo de queima da amostra de carbono em segundos.

Como a quantidade de massa de carbono oxidado por unidade de tempo é função da área geométrica superficial do combustível, os cálculos de valores individuais apresentam resultados diferentes para amostras de tamanhos diferentes. Define-se portanto os valores de U_d e de C_d , como sendo aqueles valores obtidos quando o raio da amostra de combustível tende a zero. Isso é realizado calculando-se os valores de U_d e de C_d para amostras de vários tamanhos e extrapolando-se graficamente dos pontos obtidos até o valor teórico para $r = 0$. Os gráficos foram feitos com o programa "EasyPlot 4.0". Utilizou-se o ajuste linear, por ser o que melhor representa a variação de U_d e C_d , com o raio das amostras.

Os resultados apresentados nesse trabalho, foram calculados a partir dos dados experimentais de Chakraborty e Howard (1981) e de Smith and Gudmundsen (1931); que apresentam resultados de testes de queima em função do diâmetro das amostras de carbono.

3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Considerando-se que os testes analisados neste trabalho foram realizados para eletrodo de carbono, com densidade $1,4$ a $1,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, e com porosidade da ordem de 30%, é útil analisarmos a relação entre os mecanismos de controle da queima e a temperatura para combustíveis sólidos porosos, segundo Mulcahy e Smith (1969).

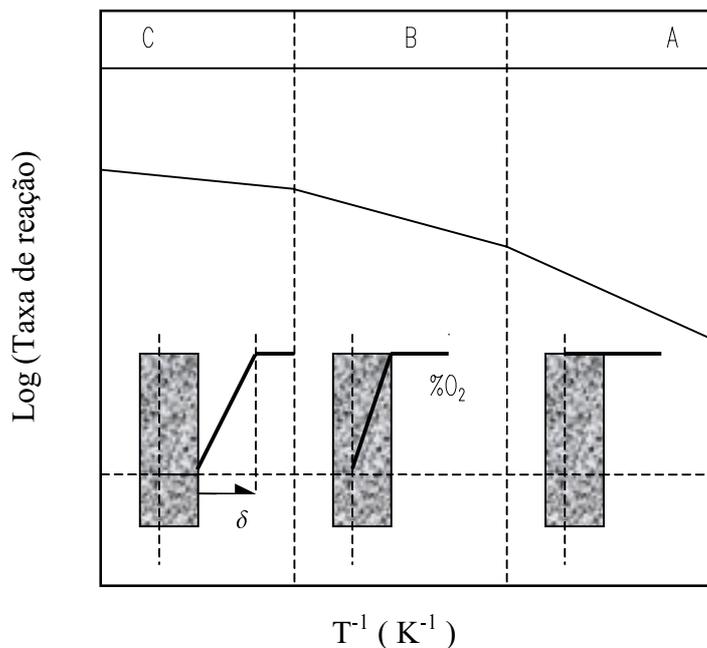


Figura 1- Diagrama de Arrhenius ,mostrando os regimes de controle da reações de um combustível sólido poroso (Mulcahy e Smith, 1969).

Vê-se na Figura 1, na região A, que onde se tem menor temperatura a velocidade das reações químicas é baixa, e o oxigênio contido na corrente do gás consegue se difundir através da estrutura porosa antes que ocorra a reação. A concentração de oxigênio dentro dos poros é praticamente igual à da corrente de gás. Nestas condições, o controle da taxa de queima é cinético.

Na região B a velocidade das reações químicas aumenta com a temperatura e produz um gradiente de concentração de oxigênio dentro da partícula determinado pela relação entre a estrutura de poros, a difusão interna de O_2 e pela cinética química; enquanto na superfície a concentração de O_2 é igual à da corrente de gás. Em consequência, a taxa de queima na superfície interna da partícula apresenta controle misto que inclui os efeitos da cinética química e da difusão interna do oxigênio; enquanto na fronteira externa a taxa ainda é controlada quimicamente.

Na região C, o crescimento exponencial da velocidade das reações químicas em função da temperatura torna a difusão externa de oxigênio para a superfície da partícula a etapa mais lenta e portanto controladora da taxa de queima.

O gradiente de concentração de oxigênio na camada limite (δ), vai de zero na superfície do combustível, até o valor da concentração na corrente de gás, na sua fronteira externa.

Com a hipótese de controle difusional, os valores de C_d apresentados a seguir nos gráficos, quando calculados para baixas temperaturas características de controle cinético (Figura 1, região A), serão inferiores aos valores teóricos calculados segundo Hirschfelder, Curtis e Bird (1954). Para temperaturas mais altas características de controle difusional (Figura 1, região C), os valores obtidos devem ser coerentes com a teoria. Ainda para as condições de controle difusional, quando o valor calculado supera de maneira significativa o valor teórico esperado, isto pode ser indicativo de um efeito convectivo sobre a queima ou da formação de CO como produto primário da queima.

Os gráficos nas Figuras 2 a 7 apresentam valores de C_d , no intervalo de temperatura de 1123 a 1273K. Nas Figuras 2 a 5, podemos observar o esperado efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão, com maiores valores de C_d para maiores valores de temperatura.

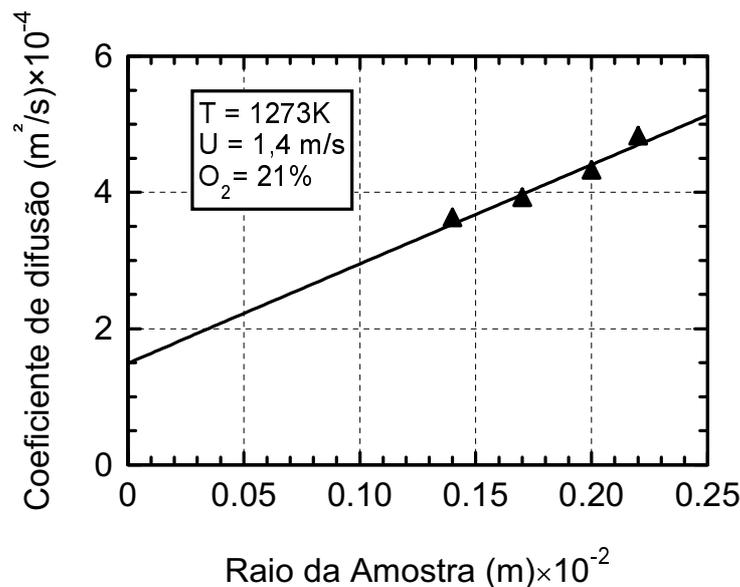


Figura 2 - Valores de C_d , obtidos a partir dos resultados de Smith e Gudmundsen (1931) para amostras esféricas de eletrodo de carbono.

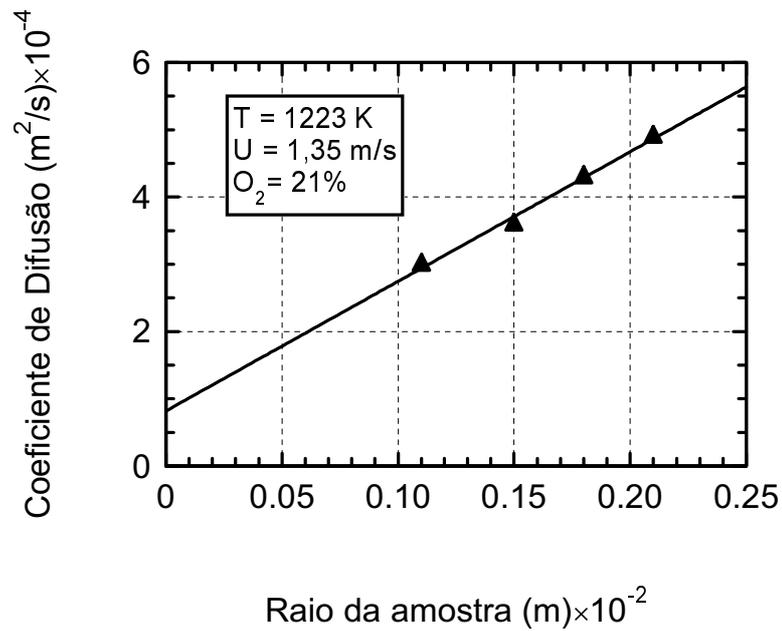


Figura 3 - Valores de C_d , obtidos a partir dos resultados de Smith e Gudmundsen (1931), para amostras esféricas de eletrodo de carbono.

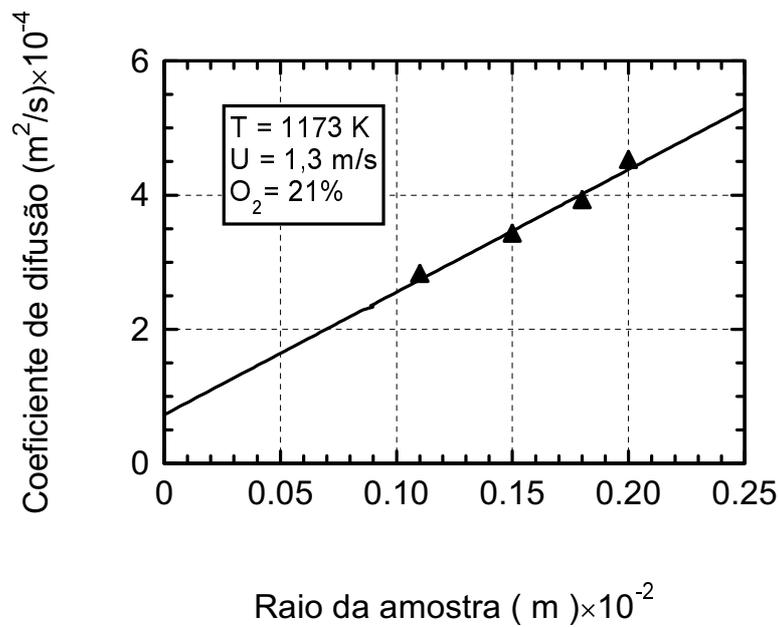


Figura 4 - Valores de C_d , obtidos a partir dos resultados de Smith e Gudmundsen (1931), para amostras esféricas de eletrodo de carbono.

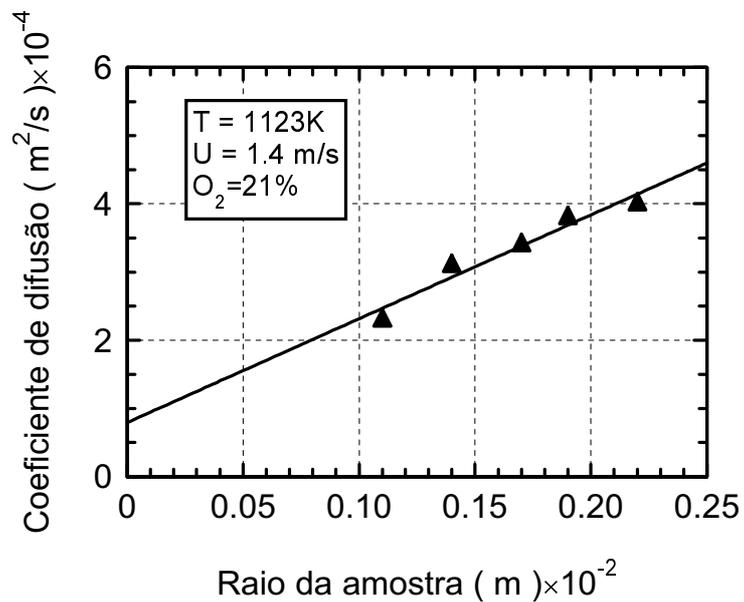


Figura 5 - Valores de C_d , obtidos a partir dos resultados de Smith e Gudmundsen (1931), para amostras esféricas de eletrodo de carbono.

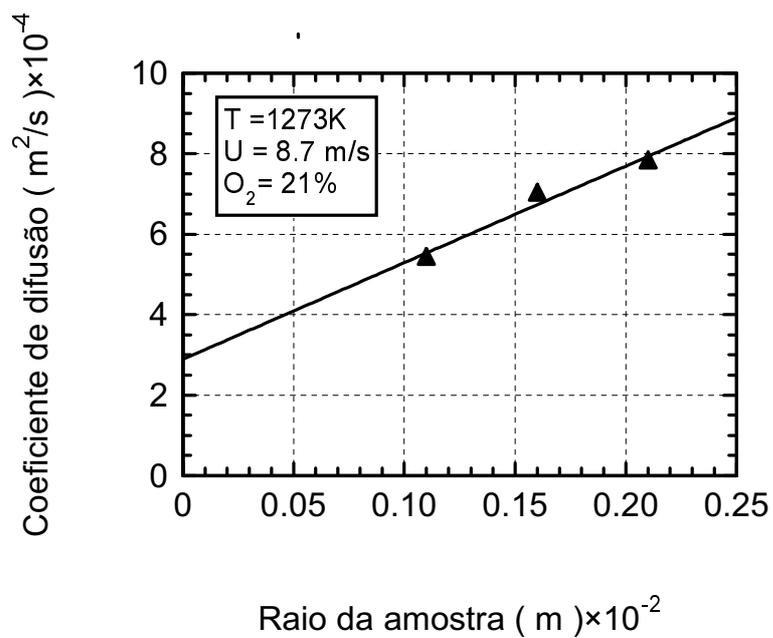


Figura 6 - Valores de C_d , obtidos a partir dos resultados de Smith e Gudmundsen (1931), para amostras esféricas de eletrodo de carbono.

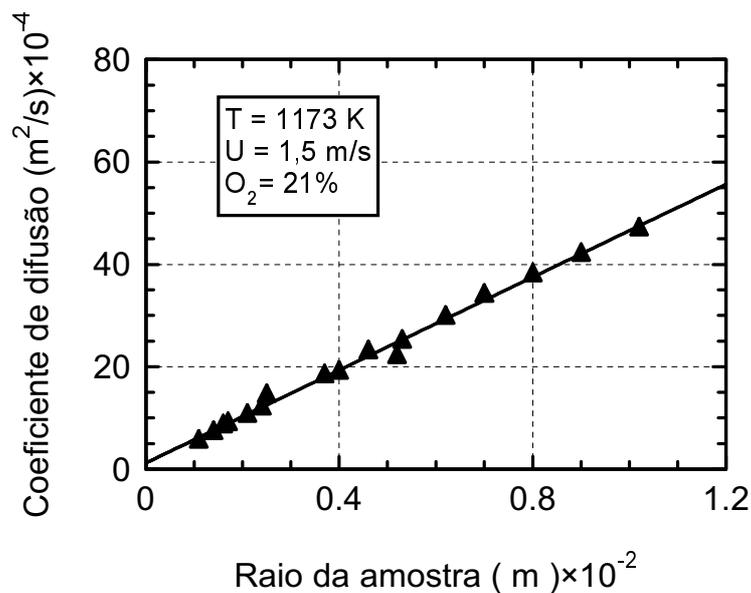


Figura 7- Valores de C_d , obtidos a partir dos resultados de Chakraborty and Howard (1981), para amostras esféricas de eletrodo de carbono.

Os gráficos das Figuras 2 e 6 mostram também o efeito convectivo da velocidade do gás, sobre o valor do coeficiente aparente de difusão. Observa-se que para uma variação da velocidade do gás de 1,4m/s para 8,7 m/s, o valor de C_d varia de $1,49 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ para quase $3,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. O valor teórico esperado, para a temperatura de 1273K é $2,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

O gráfico da Figura 7, determina o valor de C_d igual a $0,98 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ calculado para os resultados de Chakraborty e Howard (1981) para eletrodo de carbono. Observa-se aqui, para um maior número de pontos experimentais a boa adequação do ajuste linear aplicado ao método.

4. ANÁLISE DO MÉTODO

O método apresentado neste trabalho, determina um coeficiente aparente de difusão, como meio de análise do mecanismo de controle da reação. O seu uso para determinação experimental de C_d , para altas temperaturas (acima de 1300K para eletrodo de carbono, ou de 1000K para carvões vegetais) permite medidas e estudos interessantes do transporte de massa por difusão e o efeito combinado de difusão e convecção.

Observa-se na Equação (5), que as variáveis que determinam o valor do C_d , são a perda de massa do combustível ΔM e a temperatura T_g . Mantendo-se fixas as condições operacionais do queimador, o valor de ΔM é função da reatividade do combustível, e deve ser analisado em conjunto com a caracterização físico química do combustível. Dados de Santos (1991) e Hurt (1998) mostram que as diferenças na estrutura física tais como porosidade e área específica, resultam em reatividades muito diferentes, o que pode explicar a diferença do valor de C_d , determinado a partir dos dados de Chakraborty e Howard (1981) na Figura 7, comparado com o valor da Figura 4, para praticamente as mesmas condições experimentais.

Segundo Santos (1991), combustíveis mais reativos apresentam mudança do mecanismo de controle da reação de cinético para misto ou difusional, em temperaturas de transição mais baixas que os combustíveis menos reativos.

O valor de temperatura T_g , usado no cálculo pode modificar o resultado numérico para C_d . Os valores de C_d para $r=0$ nos gráficos deste trabalho foram obtidos com T_g igual à temperatura do fluxo de ar e estão mostrados na Tabela 1, como $C_d (exp.)$. Na mesma tabela, são também apresentados os valores dos coeficientes de difusão teóricos $C_d (teoria)$, calculados para as temperaturas dos gráficos das Figuras 2 à 5. Observa-se que os valores experimentais são inferiores aos valores teóricos.

Tabela 1: Valores de C_d , calculados para T_g igual a temperatura do gás.

$T_g (K)$	1273	1223	1173	1123
$U (m/s)$	1,4	1,35	1,3	1,4
$C_d (exp.) (m^2/s) \times 10^{-4}$	1,49	0,82	0,73	0,68
$C_d (teoria) (m^2/s) \times 10^{-4}$	2,3	2,2	2,1	2,0

O trabalho de Smith e Gudmundsem (1931), apresenta também medidas de temperatura da superfície do combustível (T_s) obtidas com pirômetro ótico; permitindo assim calcular valores de C_d para essa condição. Os resultados são mostrados na Tabela 2 como $C_d (exp.)$, e correspondem a valores obtidos graficamente, de maneira idêntica àquela das Figuras 2 à 5, considerando-se agora a temperatura da superfície do combustível. Apresentam-se também os valores teóricos $C_d (teoria)$ calculados para T_s .

Tabela 2: Valores de C_d , calculados para a temperatura da superfície do combustível T_s .

$T_s (K)$	1540	1550	1540	1450
$U (m/s)$	1,4	1,35	1,3	1,4
$C_d (exp.) (m^2/s) \times 10^{-4}$	2,3	1,3	0,98	
$C_d (teoria) (m^2/s) \times 10^{-4}$	3,21	3,23	3,17	3,02

Vê-se que em ambos os casos, usando-se T_g ou T_s os valores de $C_d (exp)$, determinados a partir de medidas experimentais da taxa específica de queima, e aplicando-se o método aqui apresentado, indicam com clareza valores menores que os valores $C_d (teoria)$ esperados, indicando que o regime de controle deve ser cinético para os casos considerados.

5. CONCLUSÕES

A aplicação do método de cálculo do coeficiente de difusão de O_2 , para resultados disponíveis na literatura, mostram que os valores de C_d , assim calculados permitem determinar o mecanismo de controle da queima.

O método é sensível à variações na transferência de massa em função da temperatura e da velocidade do gás (efeito convectivo) e também à reatividade do combustível.

A utilização do método para estudos de queima de combustíveis sólidos, em altas temperaturas, complementará os resultados dos métodos tradicionais de medida de C_d , os quais apresentam dificuldades de realização de medidas acima de 600K.

REFERÊNCIAS

- Chakraborty R.K. and Howard J.R.,1981, Combustion of single carbon particles in fluidized beds of high-density alumina; Journal of the Institute of Energy (March),pp. 55-58
- Field, M.A., Gill,D.W.,Morgan,B.B. and Hawksley, P.G.W., 1967, Combustion of Pulverised Coal, edited by the British Coal Utilization Research Association.
- Hirschfelder,J.Q., Curtis,C.F. and Bird,R.B.,1954, Molecular theory of gases and liquids, John Wiley & Sons.
- Hurt,R.H.,1998, Structure,properties and reactivity of solid fuels,Review paper for the 27th International Symposium on Combustion,Combustion Institute.
- Kanury,A.M., 1977, Introduction to Combustion Phenomena, Gordon & Breach Science Publishers.
- Mulcahy,M.F.R. and Smith,I.W., 1969, Kinetics of combustion of pulverized fuel: a review of theory and experimental,Reviews of Pure and Applied Chemistry,vol.19,pp 81-108.
- Santos,F.J.,1991, Mecanismos da queima de combustíveis vegetais em leito fluidizado borbulhante, tese de doutorado, FEM/UNICAMP.
- Smith,D.F. and Gudmundsen,A.,1931, Mechanism of combustion of individual particles of solid fuels., Industrial and Engineering Chemistry,March,vol.23,3, pp.277-285
- Tu,C.M., Davis,H., and Hottel,H.C.,1934, Combustion rate of carbon: combustion of spheres in flowing gas stream, Industrial and Engineering Chemistry, vol.26,pp.749-757.

AN ALTERNATIVE METHOD TO MEASURE THE O₂ DIFFUSION COEFFICIENT AND EVALUATE THE SOLID BURNING CONTROL MECHANISM

ABSTRACT: *This paper presents an alternative experimental procedure to measure the diffusion coefficient for oxygen. The method states that one could determine the diffusion coefficient from the relationship between mass of carbon reacted, volume of consumed oxygen and the resulting gas volume. Assuming that the produced gas expands in a spherical form, the growth of the spherical area with time can be interpreted as the diffusion coefficient. Results from applying this method to combustion data in the literature, show that it is possible to evaluate the solid burning control mechanism.*

Keywords: *Carbon burn, Diffusion coefficient, Combustion Control mechanisms.*