



ESTUDO DOS MECANISMOS DE CONTROLE DA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Francisco José dos Santos

Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Departamento de Física
Cx. P. 178 - 13500 - 970 - Rio Claro, São Paulo, Brasil

Resumo: *Este trabalho tem como objetivo principal analisar os conceitos e hipóteses admitidas para a elaboração dos modelos de transferência de massa no processo de queima dos combustíveis. O uso de combustíveis sólidos como fonte de energia térmica para os mais variados processos, têm ainda hoje importância fundamental para a sociedade. Não obstante a imensa bibliografia sobre o assunto, a interação entre a cinética de oxidação do carbono e os processos de transferência de massa ainda não é de todo conhecida Hurt (1998). Apresenta-se neste estudo, as condições experimentais de testes de queima, tipos de combustíveis usados, caracterização etc..., para diversos trabalhos e discute-se as hipóteses do mecanismo controlador da queima proposto pelos autores. Realiza-se a comparação gráfica entre a previsão de tres modelos de queima com os resultados experimentais obtidos por Santos (1991), para diferentes combustíveis. Os resultados dessa análise mostram que a formulação de modelos abrangentes e a previsão dos mecanismos de controle da queima, necessitam da caracterização físico-química dos combustíveis e a obtenção de dados experimentais para um amplo intervalo de temperatura.*

Palavras-chave: *Combustão, Mecanismos de controle, Queima de carbono, Combustíveis sólidos.*

INTRODUÇÃO.

Estudos realizados por Field et al. (1967), Avedesian e Davidson (1973), Spalding (1979) e Santos (1991), mostram não haver consenso sobre os mecanismos e conceitos admitidos para a influência do meio sobre os coeficientes de transferência de massa.

Os resultados obtidos por Santos (1991), mostram que para as mesmas condições de temperatura, concentração de oxigênio e velocidade do gás, e utilizando-se o pré-aquecimento das amostras de combustível até a temperatura de teste, não se observou diferença significativa entre as taxas de queima obtidas com a presença de um leito fluidizado e numa corrente de gás quente.

O fato das taxas de queima serem praticamente iguais, dentro do leito e na corrente de gás, contraria a idéia de que os inertes do leito agiriam como promotores de turbulência, aumentando o coeficiente de transferência de calor, como descrito por Botterill (1975), e por

analogia, aumentando também os coeficientes de transferência de massa, como descrito por La Nauze (1985).

Em um leito fluidizado a capacidade térmica das partículas sólidas do leito é da ordem de 1000 vezes maior do que a capacidade térmica do gás intersticial, enquanto a velocidade média das partículas é cerca de 10 vezes menor do que a velocidade do gás. Torna-se claro, portanto, que o transporte convectivo de calor pelo movimento das partículas do leito é muito importante quando comparado com outros processos de troca de calor.

Por analogia entre a transferência de calor e a transferência de massa foi proposto por Van Heerden et al. (1953), que para transferência de massa o equivalente à capacidade térmica das partículas (capacidade de armazenar calor) seria a capacidade de adsorção de massa. Ou seja, a capacidade das partículas inertes do leito adsorverem massa em um ponto do leito e a liberarem em outro ponto do leito.

Foi provado experimentalmente pelos autores que, se as partículas constituintes do leito forem impermeáveis, tal que não ocorra adsorção de massa, os coeficientes de transferência de massa em leito fluidizado serão iguais aos coeficientes da transferência de massa em leito fixo.

Prins, et al. (1985) confirmam experimentalmente os resultados de Van Heerden et al. (1953). Embora os resultados de ambos os trabalhos tenham sido obtidos para vaporização de esferas de naftaleno a baixas temperaturas, as correlações empíricas propostas pela pesquisa mais recente foram aplicadas com sucesso para a combustão de coque em leito fluidizado, de La Nauze e Jung (1982).

Para evidenciar os problemas e as dificuldades existentes no estudo da transferência de massa durante a queima de um corpo sólido, estão listados na Tabela 1 as condições de temperatura do gás, velocidade do gás, tipo de combustível, dimensão das amostras de combustível, tipo de queima e a hipótese do mecanismo controlador da queima aceita pelos autores.

Tabela 1: Condições Experimentais de Queima e Mecanismo de Controle

REF.	REATOR	COMBUSTÍVEL	T (K)	U (m/s)	$dp(10^{-3})$ m	CONTROLE
(1)	LFB	Coque e 'char'	1173	0,21-0,38	0,23-2,61	MT
(2)	LFB	Antracito	1073-1087	0,20-0,30	5-6	MT
(3)	LFT	Eletrodo de Carbono	1040-1133	2,20-5,33	4,0-8,0	CC
(4)	LFB	Eletrodo de Carbono	1073-1173	0,25-0,71	2-12	CC/MT/EC
(5)	LFB	Eletrodo de Carbono	1073-1172	1,37-2,50	3,20	CC/MT
(6)	LFB	'char'	1073-1173	0,25-0,71	1,84-4,3	CC/MT/EC
(7)	LFB	Coque de Petróleo	1173	0,53-0,68	3-14	MT/CC
(8)	LR	Eletrodo de Carbono	1063-1073	7,46 -9,0	5-9	CC/MT
(9)	LFB	Coque de Petróleo	973-1173	0,45-0,66	10-15	MT
(10)	LFT	Grafite	985-1110	0,46	3-13	MT
(11)	LFT	Coque e 'char'	1223	1,0 - 2,7	1,3-2,7	MT
(12)	LFT	'char'	900-1200	2,3 - 3,6	4 a 12	MT

(1) Avedesian and Davidson(1973), (2) Basu et al, (1975), (3) Basu (1984), (4) Chakraborty and Howard (1980), (5) Chakraborty and Howard (1981a), (6) Chakraborty and Howard (1981b), (7) La Nauze and Jung (1983), (8) Basu and Halder (1989), (9) LaNauze et al. (1984), (10) Prins and Van Swaij (1989), (11) Guedes de Carvalho et al. (1991), (12) Halder et al. (1993), LFB (Leito Fluidizado Borbulhante), LFT (Leito Fluidizado Turbulento), LR (Leito Recirculante), MT (Transferência de Massa por Difusão), CC (Controle Cinético), EC (Efeito Convectivo).

Analisando-se a Tabela 1, observa-se:

- que o intervalo de temperatura estudado pelos diferentes autores está limitado entre 900 - 1223K, determinado principalmente pelo interesse original em eliminar o SO_x (cuja temperatura ótima de captura é 1223K) formado na queima do carvão mineral com enxofre e de se evitar temperaturas que provocam a fusão de cinzas contidas no combustível.

- a pouca variedade dos combustíveis testados, apresentando condições físico-química semelhantes, a exemplo de eletrodo de carbono, grafite, antracito, mas principalmente, nos trabalhos citados, a falta de dados de caracterização dos combustíveis, que permitiriam comparações sobre a reatividade dos combustíveis utilizados.

- uma grande variedade nos valores de velocidade do gás, entre 0,2 e 9m/s.

- a falta de consenso sobre o regime de controle da reação de queima para o intervalo de temperatura utilizado.

Estudos realizados por Santos (1991) utilizando vários combustíveis, por Field et al. (1967) e Kithrin e Golovina (1964), mostram que o intervalo de temperatura pesquisado pelos autores na Tabela 1, corresponde a uma região de forte variação da taxa de reação em função da temperatura. Dados de Santos (1991) apresentados na Fig.1, para grafite mostram que para o intervalo de 993K - 1 223 K, a taxa de reação pode variar por duas ordens de grandeza.

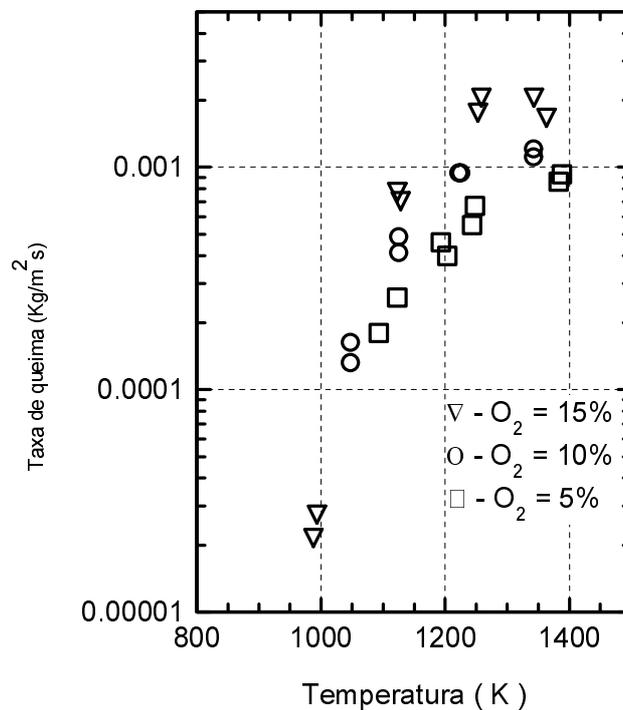


Figura 1: Efeito da concentração de oxigênio sobre a taxa de queima para grafite, (Santos, 1991).

Na Figura 2, os gráficos da taxa específica de queima, obtidos por Santos (1991) mostram evidências de que a faixa de temperatura que promove essa forte variação nas taxas

de reação (provocando mudanças no regime de controle da reação) é uma função da reatividade do combustível; para combustíveis mais reativos a mudança no regime de controle ocorre para temperaturas menores que aquela para combustíveis de menor reatividade como a grafite. Observa-se na Figura 2 para a faixa de temperatura de 1000 a 1200K, a queima de CV. Casca (X) apresenta características de controle difusional, com pouca dependência da temperatura, CV Babaçu (O) apresenta característica de controle misto e os dados da grafite (∇), indicam controle cinético com forte dependência da temperatura.

Portanto na literatura disponível, os estudos sobre a taxa de reação e a transferência de massa na queima de combustíveis sólidos, apresentam resultados com validade restrita devido à falta de caracterização dos combustíveis utilizados e ao pequeno intervalo de temperatura de realização dos testes. Tais condições levam a formulação de modelos empíricos de utilização limitada.

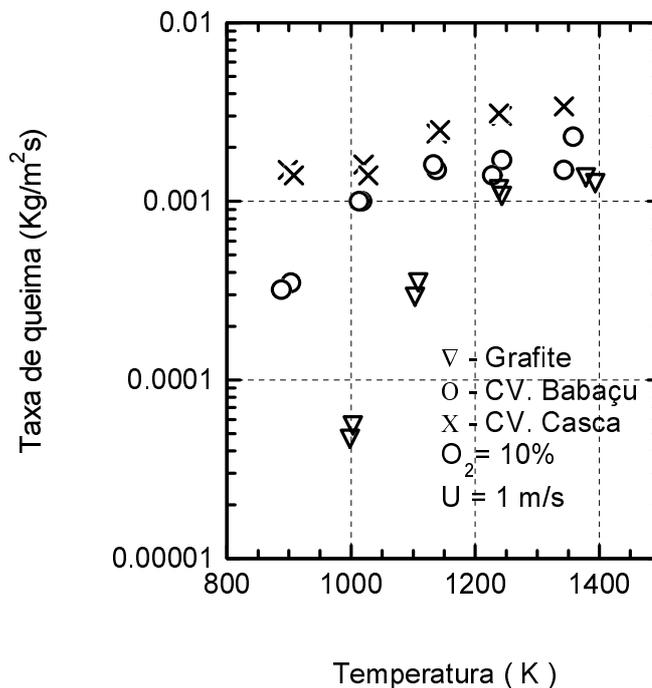


Figura 2: Taxa de queima em função da temperatura.

2. COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS DE QUEIMA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram escolhidos tres modelos teóricos para comparar com os resultados experimentais obtidos por Santos (1991). O primeiro modelo foi o de Guedes de Carvalho et al. (1991), considerando controle difusional da queima ; o segundo foi o modelo proposto por Chakraborty e Howard (1981^a) o qual prevê a contribuição do efeito cinético na queima e o efeito convectivo na transferência de massa, através da expressão do número de Sherwood; e um terceiro modelo, aquele de Field et al. (1967) desenvolvido no estudo da combustão pulverizada de carvão mineral.

A comparação entre os resultados experimentais e esses modelos foi realizada, calculando-se um diâmetro equivalente das amostras testadas: $d_p = (\text{área} / \pi)^{1/2}$

As expressões utilizadas foram:

- Guedes de Carvalho et al. (1991)

$$M_T = \frac{S'_h \cdot D'_m}{d_p} \cdot C_p \cdot \left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s} \right) \quad \text{onde,}$$

$$S'_h = \left[4 + 0,576 \cdot \left(\frac{U_{mf} \cdot d_p}{D'_m \cdot E_{mf}} \right)^{0,78} + 1,28 \cdot \left(\frac{U_{mf} \cdot d_p}{D'_m \cdot E_{mf}} \right) + 0,141 \left(\frac{d}{d_p} \right) \cdot \left(\frac{U_{mf} \cdot d_p}{D'_m \cdot E_{mf}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Essa expressão obtida para o controle difusional foi utilizada apenas para temperaturas acima de 1200K.

- Chakraborty e Howard (1981^a)

$$M_T = \frac{1}{M_D^{-1} + M_C^{-1}} \cdot \left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s} \right) \quad \text{onde,}$$

$$M_D = \frac{12 \cdot C_p \cdot D}{d_p} \cdot (2E + 0,69 \cdot R_e^{1/2} \cdot S_C^{1/3})$$

$$M_C = 8710 \cdot e^{-18000/T}$$

- Field et al. (1967)

$$M_T = \frac{1}{M_D^{-1} + M_C^{-1}} \cdot \left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s} \right) \quad \text{onde,}$$

$$M_D = \frac{24 \cdot D}{d_p \cdot R \cdot T}$$

$$M_C = 8710 \cdot e^{-18000/T}$$

O valor 18000 , é obtido da razão $\frac{Ea}{R}$

onde:

E_a = 35700 kcal/kmol e $R = 1,986$ kcal/kmol.K

d_p = diâmetro equivalente da amostra de combustível

D_m = coeficiente de difusão molecular O_2 (m^2/s)

C_p = concentração de O_2 $\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$

T = temperatura do leito (K)

E_{mf} = porosidade do leito na condição de velocidade mínima de fluidização

U_{mf} = velocidade mínima de fluidização

E = porosidade do leito para $U(m/s)$

$$Re = \frac{U \cdot d_p \cdot \rho_g}{\mu_g}$$

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g \cdot D}$$

M_T = taxa específica de queima $\left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s}\right)$

M_D = taxa específica de queima com controle difusional $\left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s}\right)$

M_c = taxa específica de queima com controle cinético $\left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s}\right)$

Os resultados dos cálculos estão apresentados nas Figuras 3A, 3B, e 3C, junto com os resultados experimentais da queima para as condições de $O_2 = 10\%$, velocidade do gás $U=1m/s$, para o intervalo de temperatura de 900 a 1400K. Os dados experimentais nas figuras acima citadas são representados pelo símbolo (\square), e ligados por uma linha contínua.

Nessas figuras os resultados são comparados para a queima de grafite, carvão vegetal de Babaçu e carvão vegetal de cascas de Eucaliptus, respectivamente.

Observa-se que como os modelos de Field et al. (1967) (símbolo \circ) e de Chakraborty e Howard (1981^a) (símbolo Δ) admitem a mesma expressão para a queima com controle cinético, os valores calculados pelos seus modelos tendem a se aproximar para temperaturas menores que 1000K. Para valores de temperatura acima de 1000K esses dois modelos expressam uma grande diferença devido ao fato de Chakraborty e Howard (1981^a) considerar o efeito convectivo na transferência de massa enquanto Field et al. (1967) admite que a transferência de massa é exclusivamente difusional através de um meio gasoso estagnado.

Os valores calculados pelo modelo de Guedes de Carvalho et al. (1991) (símbolo +), são intermediários aos desses dois modelos e são obtidos com a consideração que no processo de transferência de massa dentro do leito a velocidade a ser considerada como uma componente convectiva no processo, é a velocidade mínima de fluidização e não a velocidade do gás como utilizado por Chakraborty e Howard (1981^a) no cálculo do número de Reynolds.

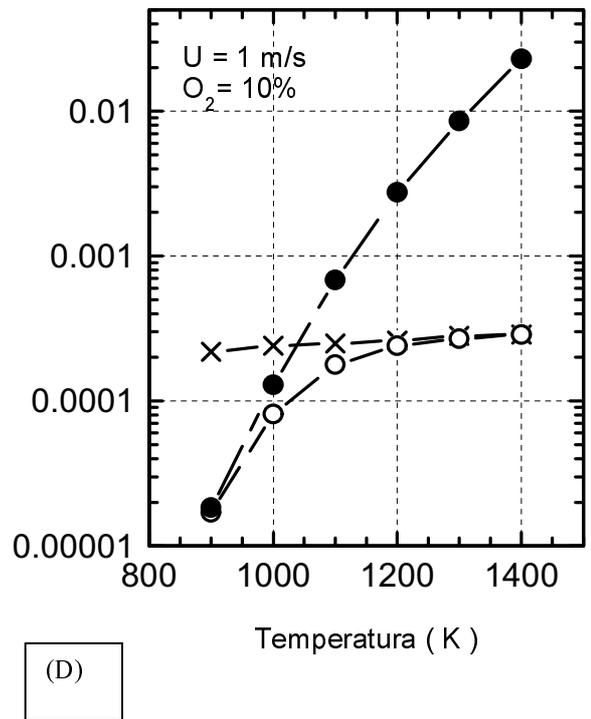
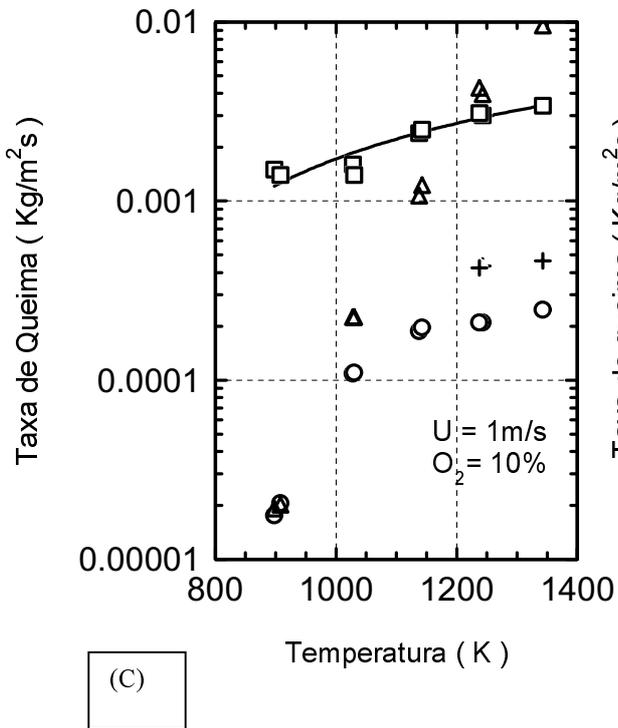
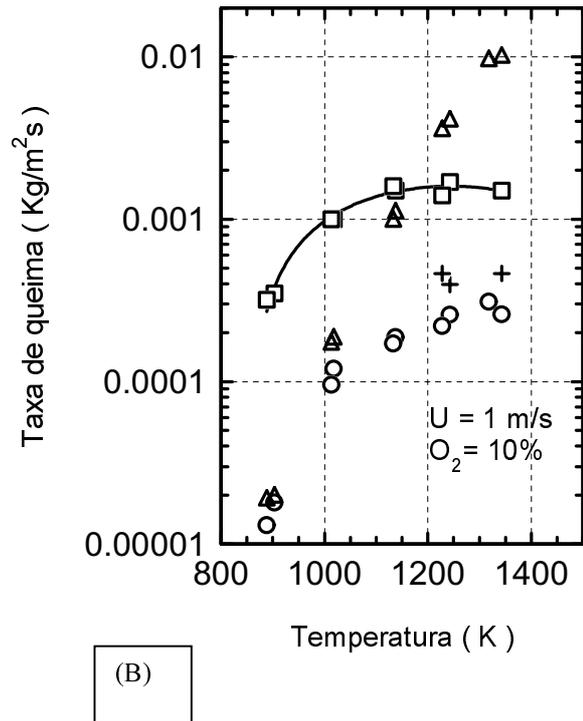
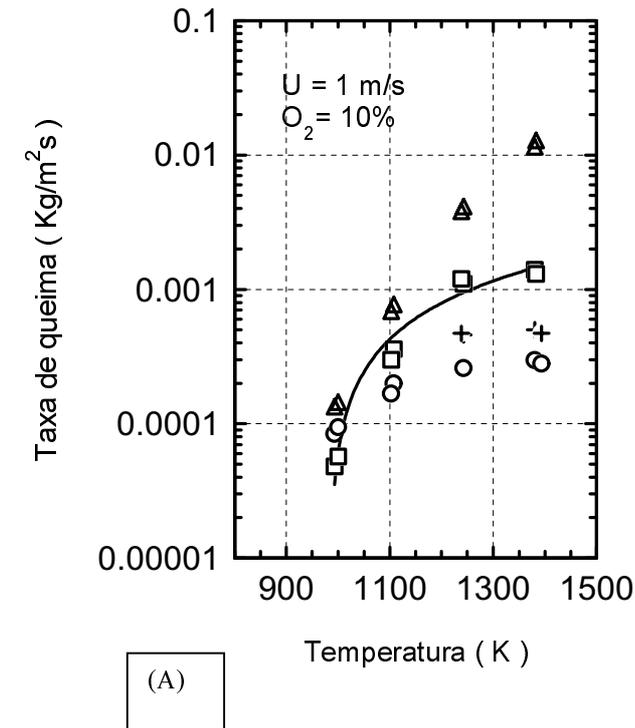


Figura 3: (A) Grafite, (B) carvão vegetal de Babaçu, (C) Carvão vegetal de Cascas de Eucalipto: Comparação dos resultados experimentais (\square) da taxa específica de queima (Santos, 1991) com valores teóricos; (Δ) de Chakraborty e Howard (1981^a), (\circ) de Field et al. (1967), (+) de Guedes de Carvalho et al. (1991). (D)- M_T , M_D , M_C ; segundo o modelo de Field et al. (1967)

Ainda sobre o modelo de Chakraborty e Howard nas Figuras 3A, 3B, e 3C, o intervalo de temperatura pesquisada no seu trabalho corresponde à faixa de valores entre 1073 e 1173K. Dentro desse intervalo de temperatura nota-se que para os combustíveis mais reativos o seu modelo constitui uma boa aproximação enquanto para grafite os valores apresentam diferenças significativas a maior em relação aos valores experimentais. Abaixo e acima dessa faixa de temperatura, os valores do modelo falham em prever os valores das taxas de queima. Isso se deve essencialmente a:

- falta de caracterização dos combustíveis utilizados no seu trabalho. Como consequência utilizou-se a expressão de Field et al. (1967) para a componente cinética da transferência de massa, com valor de energia de ativação que pode não ser representativo do combustível utilizado nos seus experimentos.

- a formulação do modelo com dados experimentais obtidos numa faixa muito estreita de temperatura, conquanto o modelo assim formulado teoricamente, possa ser usado em faixas de temperatura diferentes.

Analisando o modelo de Field et al. (1967), devemos nos lembrar que o mesmo foi elaborado para combustão pulverizada e para temperaturas maiores que as dos testes experimentais aqui analisados; o que torna principalmente a expressão de M_D (controle difusional) inadequada. Na combustão pulverizada de partículas muito pequenas (tipicamente menores de $1,50 \times 10^{-3}$ m) é razoável supor que a partícula carregada pela corrente de gás não apresenta velocidade relativa ao gás e assim não há componente convectivo na transferência de massa.

Na Fig. 3D, são apresentados os gráficos para as componentes cinéticas (símbolo ●), difusional (símbolo ✕) e de transferência de massa total (símbolo ○) na taxa específica de queima calculadas para o modelo de Field et al. (1967). Embora ocorra uma faixa de temperatura onde o controle da reação seja misto, pode-se definir uma temperatura de transição (T_r) do regime de controle cinético para o regime difusional, caracterizada por $M_D = M_C$, com valor igual a 1030K. Pode-se observar ainda nessa figura que a 900K ocorre um ponto totalmente determinado pela cinética e que a 1200K temos o primeiro ponto totalmente determinado pelo controle difusional, indicando que na faixa de temperatura de 900-1200K, a taxa específica de queima é determinada por um regime misto de controle da reação.

Os dados experimentais apresentados na Fig. 2, indicam que a temperatura de transição (T_r) é uma função do tipo de combustível. Esse fato mostra que na expressão da componente cinética da taxa de queima ($M_C = M_0 e^{-E_a/RT}$), devemos considerar no expoente a energia de ativação (E_a) adequada ao combustível.

Cálculos realizados mostram que para a grafite, uma expressão de $M_C = 8710 e^{-18300/T}$ para a componente cinética expressaria todos os resultados experimentais obtidos até $T = 1150$ K. Isto significa que o grafite testado teria $E_a = 37400$ kcal/kmol.

Para o carvão vegetal de Babaçu a melhor expressão para a componente cinética seria $M_C = 8710 e^{-15380/T}$, com uma energia de ativação $E_a = 30550$ kcal/kmol.

O cálculo da energia de ativação para o carvão vegetal de Casca de Eucalipto, necessita de valores experimentais da taxa de queima para temperaturas menores de 900K, o que caracterizaria para esse combustível o controle cinético.

3. CONCLUSÕES:

A análise dos modelos propostos para a queima de combustíveis sólidos mostra a necessidade da caracterização do combustível como um passo essencial para o estudo de resultados experimentais e a formulação de modelos teóricos.

A proposição e o uso da componente cinética da taxa de queima M_c , necessita o conhecimento da energia de ativação do combustível.

Os resultados desse trabalho mostram também a necessidade de obtenção de resultados experimentais em um amplo intervalo de temperatura para que se possa analisar com segurança o regime de controle da queima para cada combustível de interesse.

REFERÊNCIAS.

- Avedesian, M.M. and Davidson, J.F., 1973, 'Combustion of Carbon Particles in a Fluidized Bed'. Transactions of the Institution of Chemical Engineers. vol. 51, pp. 121-131.
- Basu, P., 1984, 'Measuring of Burning Rates of Carbon Particles in a Turbulent Fluidized Bed'. International Conference: Fluidised Combustion Is It Achieving its Promise? DISC/3/17 - DISC/3/25.
- Basu, P., Broughton, J. and Elliot, D.E., 1975, 'Combustion of Single Coal Particles in Fluidized Beds', Institute of Fuel Symposium Series n- 1 : Fluidized Combustion, vol. 1, pp. A3.1 - A3.10.
- Basu, P., and Halder, P.K., 1989, 'Combustion of Single Carbon Particles in a Fast Fluidized Bed of Fine Solids'. *Fuel*, vol 68 pp. 1056-1063.
- Botteril, J.S.M., 1975, 'Fluid Bed Heat Transfer'. Academic Press.
- Botteril, J.S.M., Salway, A.G. and Teoman, Y. 1989a. 'The Effective Thermal Conductivity of High Temperature Particulate Beds - I. Experimental Determination'. *Inst. J. Heat Mass Transfer*. vol. 32, n° 3, pp. 585-593.
- Chakraborty, R.K. and Howard, J.R., 1981a, 'Combustion of Single Carbon Particles in Fluidized Beds of High-Density Alumina'. *Journal of the Institute of Energy*, March, pp. 55-58.
- Chakraborty, R.K., and Howard, J.R., 1981b, 'Combustion of Char in Shallow Fluidized Bed Combustor: Influence of Some Design and Operating Parameters'. *Journal of the Institute of Energy*, march, pp. 48-54.
- Chakraborty, R.K. and Howard, J.R., 1980, 'An Experimental Study of Mechanism of Combustion of Carbon in Shallow Fluidized Beds'. *Proc. of International Fluid Conference - Henniker*, pp. 167-174. Published by Plenum Press, New York.
- Field, M.A., Gill, D.W., Morgan, B.B. and Hawksley, P.G.W., 1967, 'Combustion of Pulverized Coal'. Edited by The British Coal Utilization Research Association.
- Guedes de Carvalho J.R.F., Pinto, A.M.F.R. and Pinho, C.M.C.T., 1991, 'Mass Transfer Around Carbon Particles Burning in Fluidized Beds'. *Trans. I Chem E*, vol. 69, Part A, pp. 63-70.
- Halder, P.K., Datta, A., and Chattopadhyay, R., 1993, 'Combustion of Single Char Particles in a Turbulent Fluidized Bed'. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol 71, pp.3-9.
- Hurt, R.H., 1998, 'Structure, Properties and Reactivity of Solid Fuels, invited review paper, 27th International Symposium on Combustion.
- Kithrin, L.N. and Golovina, E.S., 1964, *High Temperature Technology*, pp. 485-496, Butterworths (Citado de Field et al, 1967).
- La Nauze, R.D. and Jung, K., 1982, 19th Symp.(Int) Combustion, pp. 1087-1092, *Combustion Institution, Pittsburg Pennsylvania*. (Citado de La Nauze, 1985).

- La Nauze,R.D., Jung,K., and Kastl,J., 1984, 'Mass Transfer to Large Particles in Fluidized Beds of Smaller Particles', Chemical Engineering Science vol. 39, pp. 1623-1633.
- La Nauze,R.D., 1985, 'Fundamentals of Coal Combustion in Fluidized Beds'. Chemical Engineering Research and Design . vol. 63, pp. 3-33.
- La Nauze,R.D. and Jung,K. 1983, Sherwood Number For Burning Particles in Fluidized Beds'. _Fourth International Conference on Fluidization. Kashikojima Japan, pp. 427-433.
- Prins,W., Casteleijn,T.P., Draijer,W. and Van Swaaij,W.P.M., 1985, 'Mass Transfer from a Freely Moving Single Sphere to the Dense Phase of a Gas Fluidised Bed of Inert Particles'. Chemical Engineering Science , vol. 40, pp. 481-497.
- Prins,W., and Van Swaaij, W.P.M., 1989, 'The Influence of Transport Phenomena on the Fluidized Bed Combustion of a Single Carbon Particle'. Proceedings of 2nd Rolduc Inc. Symposium Netherlands, pp. 355-365.
- Santos,F.J., 1991, 'Mecanismos da Queima de Combustíveis Vegetais em Leito Fluidizado Borbulhante'. Tese Doutorado, Unicamp/FEM/DETF/Campinas, SP.
- Siegel,R. and Howell,J.R. 1981, 'Thermal Radiation Heat Transfer'. Macgraw Hill.
- Spalding,D.B., 1979, 'Combustion and Mass Transfer'. Pergamon Press.
- Turkdogan, E.T., Olsson,R.G. and Vinters,J.V., 1970 Pore Characteristics of Carbons', Carbon , vol. 8 pp. 545-564.
- Van Heerden C., Nobel,A.P.P. and Van Krevelen,D.W., 1953, 'Mechanism of Heat Transfer in Fluidized Beds'. Industrial and Engineering Chemistry . vol. 45, pp. 1237-1242.

CONTROL MECHANISMS OF SOLID FUEL COMBUSTION

Abstract: *In this paper we analyze experimental conditions, and burning data already existing in the literature and probe the authors' assumptions on burning control mechanisms. We present a comparative graphic study of theoretical predictions for three burning models versus experimental results for different fuels. We conclude that a good physical chemical characterization and experimental burning data over a wide range of temperature is needed to establish a comprehensive model formulation and a sound burning control mechanism prediction*

Keywords: *Combustion, Control mechanisms, Carbon burn, Solid fuels*