

CINÉTICA DA OXICOMBUSTÃO DO CARVÃO DA MINA DE CANDIOTA – RS COM ALTO TEOR DE CINZAS

K. G. P. NUNES¹, P. J. MELO¹, E. OSÓRIO², N. R. MARCÍLIO¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Minas, Metalúrgica e Materiais
E-mail: keilagpn@gmail.com

RESUMO – O trabalho apresenta o estudo cinético da reação de oxidação do carvão mineral extraído da mina de Candiota/RS, com alto teor de cinzas. Na tecnologia da oxidação a queima ocorre com uma mistura de O₂ com alto teor de CO₂. Os experimentos foram realizados em termobalança nas temperaturas de 600 °C a 900 °C, em pressão atmosférica, com concentrações de O₂ variando entre 10 e 30 % v/v em CO₂. Primeiramente, se determinou a temperatura de pirólise do carvão a fim de eliminar os compostos voláteis, evitando assim a sua influência na reação de oxidação. Os resultados experimentais foram tratados matematicamente com modelos retirados da literatura para determinação dos parâmetros cinéticos, como energia de ativação e ordem de reação.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é responsável pelo lançamento de 2 bilhões de toneladas de CO₂ na atmosfera anualmente. Esse índice corresponde a 5 % das emissões mundiais desse gás, deixando o Brasil entre os 5 países que mais poluem (BEN, 2013).

As emissões de CO₂ correspondem a 80 % do total dos gases emitidos, por isso as pesquisas para a captura e armazenamento se concentram sobre esse gás (IEA, 2013). A oxidação de carvão mineral vem sendo estudada como alternativa tecnológica devido à facilidade de captura integral de CO₂ resultante da combustão, bem como a captura de outros poluentes, de forma a permitir seu uso de forma pouco nociva ao meio. A técnica consiste na utilização de uma corrente de oxigênio diluído pelos gases exaustos reciclados como comburente, produzindo um gás rico em CO₂, facilitando assim a sua captura (TOFTEGAARD *et al.*, 2010).

No Brasil, o estudo cinético da gaseificação de carvão iniciou na década de 1980 com Schmal *et al.* (1982) e José H. J. (1989). Atualmente, as pesquisas sobre oxidação estão direcionadas a caracterização, modelagem e análise cinética em leito fluidizado (DUAN *et al.*, 2014; LECKNER, *et al.* 2014; ROY and BHATTACHARYA, 2014).

A aquisição permanente de dados sobre a combustão do carvão mineral nessa nova condição de operação é necessária para o dimensionamento ou adaptação de equipamentos a uma

forma de produção energética mais limpa, acompanhando a evolução das legislações ambientais cada vez mais restritivas quanto uso de combustíveis fósseis.

O alto teor de cinzas presente nos carvões brasileiros faz com que os processos de beneficiamento tenham custo elevado especialmente para seu uso energético. Como representam a maior reserva energética do Brasil, é constante a busca por processos cada vez mais eficientes, técnica e economicamente, para seu uso energético.

O carvão utilizado para o estudo termogravimétrico em condições de oxidação foi coletado da mina de Candiota, localizada no município de Candiota no Rio Grande do Sul. Os experimentos foram realizados utilizando concentrações de O₂ em CO₂ entre 10 % e 30 % e temperaturas variando de 600 °C a 900 °C.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Produção de *char*

O *char*, produto da desvolatilização do carvão na ausência de ar, foi preparado em atmosfera de N₂, a partir de três faixas granulométricas de carvão: A (0,5 a 0,85 mm), B (0,85 a 1,00 mm) e C (1,68 a 2,00 mm). Diferentes granulometrias foram utilizadas para que fosse observado o efeito dessas no tamanho dos poros e na área superficial do *char*.

Cerca de 150 g foram colocadas em um reator de aço inox, descrito em Nunes e Marcílio (2012). A amostra permaneceu 60 minutos na temperatura pré-determinada. Utilizaram-se duas temperaturas para desvolatilização, 880 °C e 900 °C para observar a quantidade de matéria volátil remanescente no *char* e seu possível efeito sobre a estrutura do *char* produzido. Com base nesses resultados selecionou-se a temperatura para as reações de oxidação.

As amostras produzidas foram submetidas às análises imediata, elemental, diâmetro de poro e área superficial. Os resultados se encontram na Tabela 1.

2.2. Oxidação

Os experimentos de oxidação do *char* foram conduzidos em uma termobalança a pressão atmosférica, utilizando-se aproximadamente 30 mg de *char* num cadinho tipo prato. Um termopar localizado abaixo do prato monitorava a temperatura, que variou de 600 a 900 °C. Os gases utilizados nos experimentos foram introduzidos na termobalança a uma taxa de 125 mL.min.⁻¹, com concentrações de O₂ em CO₂ variando de 10 a 30 %. A conversão *X* do *char* foi calculada segundo a equação 1.

$$X = \frac{M_i - M}{M_i - M_c} \quad (1)$$

Onde *M_i* representa a massa inicial de *char* (mg), *M* a massa instantânea (mg), *M_c* a massa

após a reação de oxidcombustão (mg).

Para o tratamento e discussão dos dados cinéticos obtidos utilizou-se o modelo matemático do núcleo não reagido, que considera que a reação se inicia na superfície externa à partícula e se move em direção ao centro do sólido deixando para trás uma camada de sólido inerte, ou seja, as cinzas. A equação matemática em função da conversão ao longo do tempo será apresentada durante a discussão dos resultados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Efeito da temperatura de pirólise

Uma amostra contendo cerca de 3 kg de carvão beneficiado foi submetida a análise imediata e elementar e sua composição encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 Composição do carvão

Análises	Teores (%)
Análise imediata ¹	
Matéria volátil	21,1
Cinzas	52,8
Carbono fixo	26,1
Análise elementar ²	
C	74,85
N	1,50
S	3,40
H	8,25
O	12,00

¹ base seca

² base seca isenta de cinzas (dados a serem confirmados)

Para avaliar o efeito da estrutura do *char* após a pirólise, utilizaram-se duas temperaturas. Com as faixas granulométricas A e C procedeu-se a pirólise a 900 °C e com a faixa granulométrica B, a desvolatilização ocorreu a 880 °C. Os teores de matéria volátil remanescente nas amostras, a área superficial e o diâmetro do poro resultante encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização dos *chars* produzidos com diferentes temperaturas

Char	Temperatura (°C)	Granulometria (mm)	Matéria volátil (%)	Área superficial – BET (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)
A	900	0,5 – 0,85	1,23	95,852	1,091
B	880	0,85 - 1,00	1,47	91,818	1,024
C	900	1,68 – 2,00	1,34	94,114	0,970

Observando os resultados apresentados na Tabela 2, para uma mesma temperatura de pirólise, o teor de matéria volátil liberado é ligeiramente maior para um *char* de granulometria

inferior. Também é possível observar que partículas menores tem maior área superficial e poros com diâmetros maiores disponíveis para reação. O efeito da matéria volátil presente no *char* durante a oxidação é mais pronunciado quando observamos seu comportamento em termobalança, como é mostrado na Figura 1.

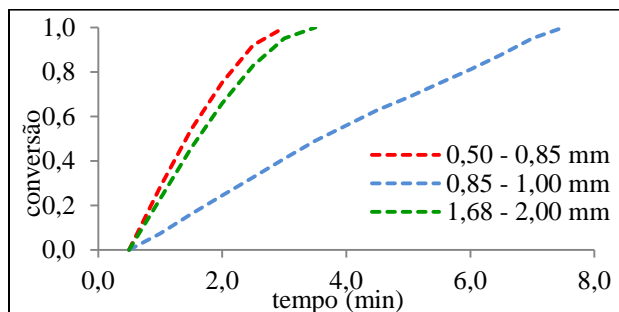


Figura 1 Taxa de conversão para as granulometrias A, B e C com 10 % de O_2 em CO_2 .

Nesta figura observa-se que os *chars* pirolisados a $900^\circ C$, apresentam uma alta taxa de conversão, enquanto que o *char* pirolisado a $880^\circ C$, por ainda possuir uma maior quantidade de matéria volátil no seu interior, reage mais lentamente nas condições de oxidação.

Com base no resultado apresentado, selecionou-se a granulometria A ($0,50 - 0,85$ mm) para dar continuidade aos ensaios termogravimétricos em condição de oxidação. Ao utilizar uma partícula de menor tamanho minimizam-se os efeitos difusivos, podendo considerar para fins de cálculo somente a reação química.

3.2. Efeito da temperatura de oxidação

A fim de avaliar o efeito da temperatura sobre a taxa de reação de oxidação do *char* utilizou-se temperaturas de $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$ e $900^\circ C$, fixando as demais variáveis. Estas temperaturas foram escolhidas em função dos resultados preliminares obtidos no ensaio termogravimétrico, mostrado na Figura 2.

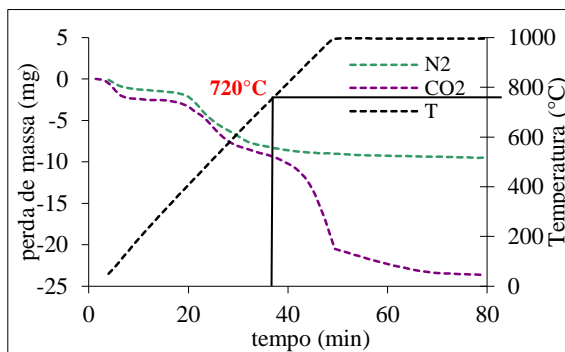


Figura 2 Perda de massa do carvão em função do tempo (granulometria B: $0,85 - 1,00$ mm).

Conforme se observa na Figura 2 o consumo de carbono, ou seja, a reação de Boudouard inicia-se próximo aos $720^\circ C$, ponto em que as curvas passam a ter comportamento distinto.

Portanto selecionou-se temperaturas anteriores a reação de consumo de carbono e posterior para observarmos esse efeito na reação de oxidação.

A Figura 3, a seguir, mostra as curvas de conversão do *char* em função do tempo para as temperaturas de 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, utilizando como gás reagente uma mistura 30 % O₂/70 % CO₂ v/v.

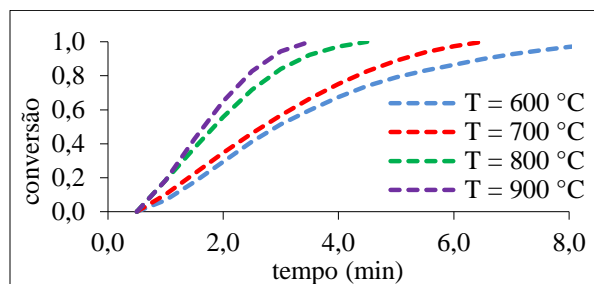


Figura 3 Taxa de reação em função da temperatura para a mistura 30 % O₂/70 % CO₂.

Observa-se na Figura 3 que aumentando a temperatura da reação, a taxa de conversão do *char* se intensifica. Este comportamento pode ser um indicativo de que o regime cinético controla o processo. A temperatura de oxidação foi limitada a 900 °C, pois como já foi observado por Pohlmann *et al* (2010) e Nunes e Marcílio (2012), por volta de 1000 °C ocorre o predomínio do controle reacional misto.

3.3. Influência da concentração de O₂ na mistura gasosa

Segundo Khatami, *et al.* (2012), para se obter, em condições de oxidação, o mesmo perfil de temperaturas de combustão em ar atmosférico deve-se usar uma mistura reagente contendo 30% de O₂ em CO₂. Neste trabalho, além de utilizar essa concentração recomendada, utilizou-se também concentrações de 10 % e 20 % de O₂ em CO₂ a fim de determinar o fenômeno químico que rege a reação. A Figura 4 apresenta a curva de conversão do *char* em diferentes concentrações de O₂ na temperatura de 600 °C.

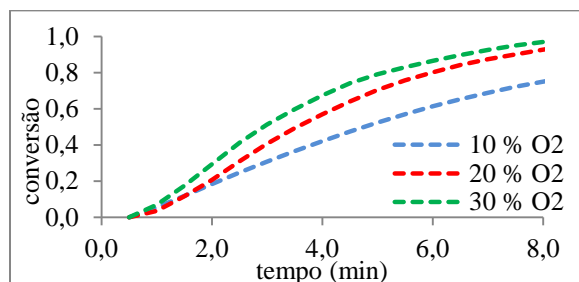


Figura 4 Conversão de *char* versus o tempo para diferentes concentrações de mistura O₂/CO₂ a 600 °C.

Observa-se que o aumento na concentração de O₂ na mistura gasosa aumenta a velocidade de conversão do *char*. Para as demais concentrações o mesmo efeito também é observado. Esse fenômeno indica que o processo é determinado pela reação química.

3.4. Modelo cinético – Modelo do Núcleo não Reagido

A Figura 5 apresenta a tentativa de ajustar o modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais em três situações: (a) quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo, (b) quando a reação química controla o processo e (c) quando a difusão na camada gasosa externa à partícula controla o processo.

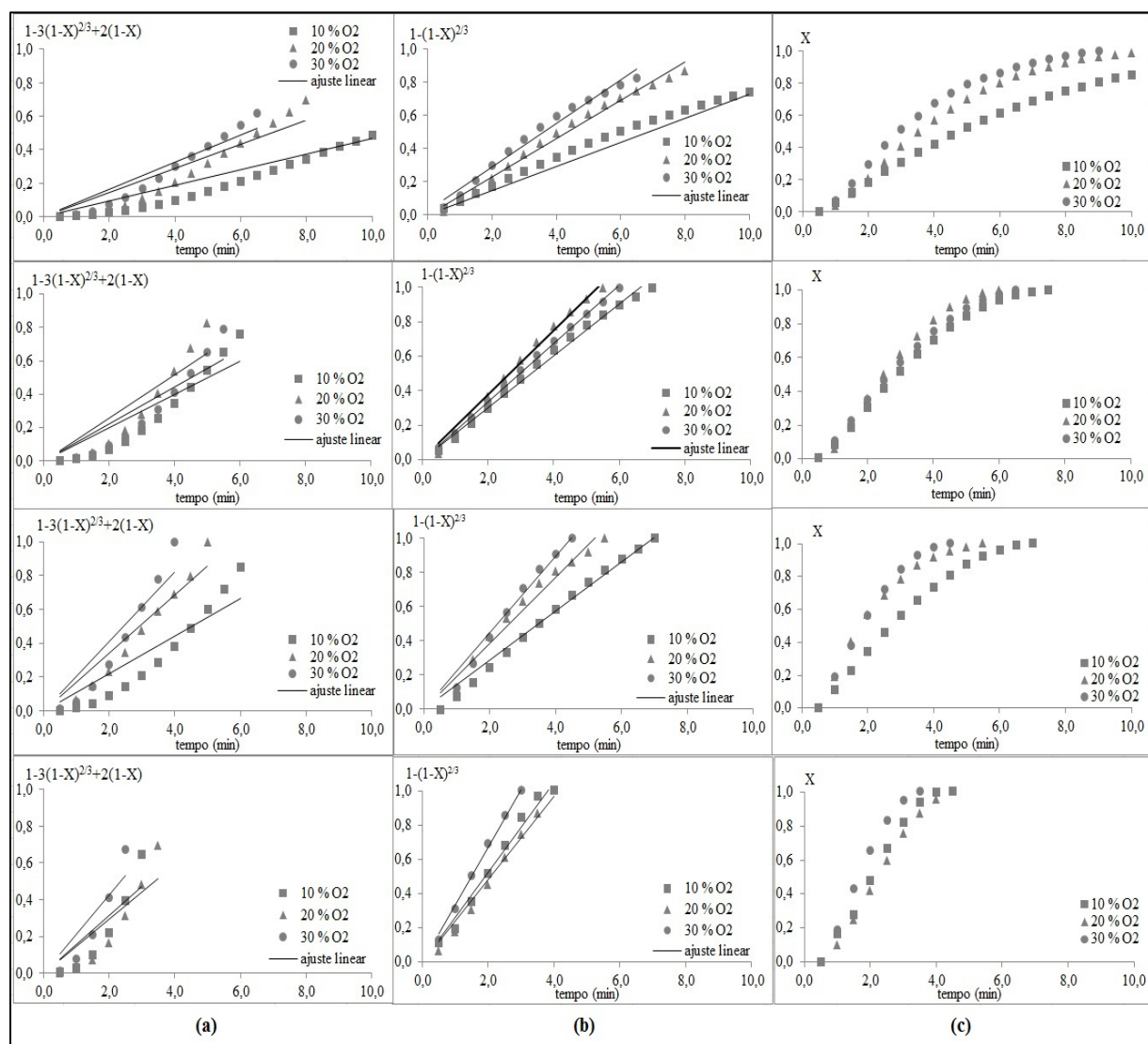


Figura 5 Ajuste do modelo do núcleo não reagido aos resultados experimentais quando: a) quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo, b) quando a reação química controla o processo e c) quando a difusão na camada gasosa externa à partícula controla o processo, para as temperaturas de 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, respectivamente.

Conforme se observa na Figura 5a e 5c, não há um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, pois os modelos não reproduzem adequadamente as medidas realizadas. Na Figura 5b o ajuste do modelo do núcleo não reagido aos dados experimentais foi realizado considerando o regime cinético como a etapa controladora. Verifica-se, neste caso, que pelo bom ajuste do modelo aos dados experimentais, a reação química seja a etapa determinante do processo reacional.

A Figura 6 apresenta uma amostra de *char* sobre o cadinho de reação antes e após a reação de oxidação em termobalança. Devido a grande quantidade de cinzas na matriz carbonosa, não há uma redução significativa no tamanho da partícula, justificando, assim, o uso do modelo do núcleo não reagido para o tratamento matemático dos dados experimentais.



Figura 6 Amostra de *char* antes e depois da reação de oxidação.

Nesse caso, utilizando o modelo do núcleo não reagido com controle cinético determinando o sistema, o tempo (τ) para a conversão completa da partícula é dado pela equação (2):

$$\tau = \frac{\rho R}{k P_{O_2}} \quad (2)$$

Onde ρ é a massa específica da amostra (g.cm^{-3}), R é o raio médio da partícula (cm) e k é a velocidade específica da reação ($\text{gmol}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-n}$) e P_{O_2} é a pressão parcial de O_2 (atm).

Supondo que a taxa da reação obedeça a equação (3):

$$(-r_A) = k P_{O_2}^n \quad (3)$$

Portanto, a taxa de reação ($-r_A$) pode ser calculada através da equação (4), ou seja:

$$(-r_A) = \frac{R \cdot \rho}{\tau} \quad (4)$$

Onde $R = 0,03375$ cm, $\rho = 1,96 \text{ g.cm}^{-3}$ e τ = valores experimentais obtidos a partir dos gráficos de conversão, como o da Figura 4.

Com a equação (3), determinam-se os valores de k e a ordem da reação, n . Utilizando a equação de Arrhenius (equação 5) calcula-se, então, o fator pré-exponencial, k_o ($\text{gmol}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$).

²) e a energia de ativação da reação, E_a (kJ.mol⁻¹).

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

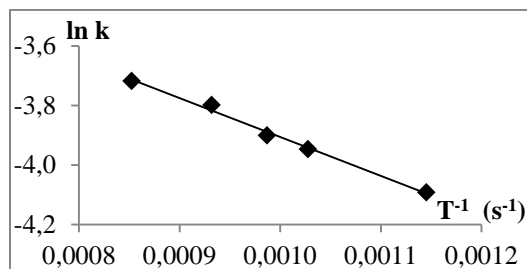


Figura 7 Efeito da temperatura sobre a reação $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

A Figura 7 apresenta o gráfico onde a equação de Arrhenius linearizada foi plotada. Analisando o comportamento dos resultados, pode-se observar que há um ajuste satisfatório do modelo, indicando que nas temperaturas em que foram realizados os testes, trabalhou-se dentro do regime químico.

Portanto, para a energia de ativação obteve-se 10,8 kJ.mol⁻¹ e 13,817 gmol.min⁻¹.cm⁻² para o fator pré-exponencial. Já para a ordem da reação, os valores foram decrescentes ao longo da temperatura. Para a temperatura de 600 °C obteve-se uma ordem de 0,6 e para a temperatura de 900 °C a ordem obtida foi de 0,2. Indicando que a medida que a Reação de Boudouard se faz presente é necessário considerar a concentração de CO₂ para fins de cálculo.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados preliminares obtidos nas análises realizadas em termobalança e o tratamento dos dados, se pode inferir que o modelo proposto é válido para o trabalho realizado. Para os cálculos utilizou-se o modelo do núcleo não reagido, onde se observou que há predomínio de controle cinético, com energia de ativação de 10,8 kJ.mol⁻¹ e fator pré-exponencial de 13,817 gmol.min⁻¹.cm⁻². Observa-se que para o cálculo dos parâmetros cinéticos considerou-se apenas a reação $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Este fenômeno ocorre em temperaturas inferiores à 720 °C. Entretanto, para temperaturas mais elevadas, além da reação de oxidação do *char*, também ocorre a reação de Boudouard $C + CO_2 \rightarrow 2CO$. Esta consideração pode explicar a ordem da reação ser decrescente ao longo da temperatura.

6. REFERÊNCIAS

BEN - *Balanço Energético Nacional 2013: Ano base 2012*, Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro EPE, 2013.

DUAN, L., SUN, H., ZHAO, C., ZHOU, W., CHEN, X. Coal combustion characteristics on an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor with warm flue gas recycle. *Fuel*, v. 127, p.

47 – 51, 2014.

IEA – *International Energy Agency*. CO₂ emission from fuel combustion, França, 2013.

JOSÉ H. J. Zur Reaktivität von Koksen aus Santa Catarina-Steinkohle, Brasilien, bei der Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid. Thesis, RWTH Aachen, Germany, 1989.

KATHAMI, R; STIVERS, C.; JOSHI, K.; LEVENDIS, Y. A.; SAROFIM, A. F. Combustion behavior of single particles from three different coal ranks and from sugar cane bagasse in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres. *Combustion and Flame*, v. 159, p. 1253-1271, 2012.

LECKNER, B., GOMÉS-BAREA, A. Oxy-fuel combustion in circulating fluidized bed boilers, *Applied Energy*, v. 125, p. 308 – 318, 2014.

LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*, 3^a ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1976.

NUNES, K. G. P., MARCÍLIO, N. R. Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação de carvão mineral. Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

POHLMANN, J. G., OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F., BORREGO, A. G. Reactivity to CO₂ of chars prepared in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures for pulverized coal injection (PCI) in blast furnace in relation to *char* petrographic characteristics. *International Journal of Coal Geology*, v. 84, p. 293 – 300, 2010.

ROY, B. and BHATTACHARYA, S. Oxy-fuel fluidized bed combustion using Victorian brown coal: An experimental investigation. *Fuel Processing Technology*, v. 117, p 23-29, 2014.

SCHMAL, M.; MONTEIRO, J. L. F.; CASTELLAN, J. L. Kinetics of coal gasification, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, p 256 – 266, (1982).

TOFTEGAARD, M. B.; BRIX, J.; JENSEN, P. A.; GLARBORG, P.; JENSEN, A. D. Oxy-fuel combustion of solid fuel, *Progress. in Energy and Combustion. Science.*, v. 36, p. 581 - 625, 2010.