



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

RAFAEL MAGALHÃES SIQUEIRA

**COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO APLICADA AO BIOGÁS COM ELEVADA
CONCENTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO**

FORTALEZA

2015

RAFAEL MAGALHÃES SIQUEIRA

COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO APLICADA AO BIOGÁS COM ELEVADA
CONCENTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica, com área de concentração em Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. William Magalhães
Barcellos

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

S632c Siqueira, Rafael Magalhães.
Combustão de filtração aplicada ao biogás com elevada concentração de Sulfeto de Hidrogênio
/ Rafael Magalhães Siqueira. – 2015.
86 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2015.

Área de Concentração: Energias Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos.

1. Engenharia Mecânica. 2. Biogás. 3. Combustão em meios porosos. 4. Gases - Emissão. I.
Título.

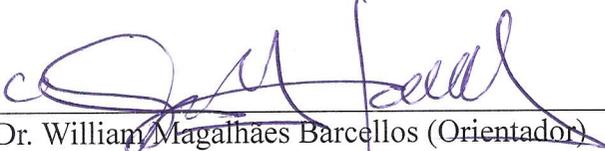
RAFAEL MAGALHÃES SIQUEIRA

COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO APLICADA AO BIOGÁS COM ELEVADA
CONCENTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO

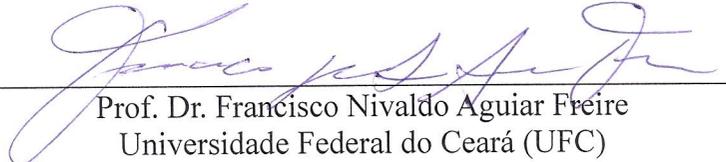
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 29/05/2015

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. William Magalhães Barcellos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. João Batista Furlan Duarte
Universidade de Fortaleza (UNIFOR)

À Deus.

Aos meus pais João Siqueira e Wanderlea

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me proporcionar paz e sabedoria durante essa jornada.

Aos meus pais, por todo amor e amparo.

Ao Prof. Dr. William Magalhães, pela oportunidade dada e pela paciência.

Aos meus colegas de trabalho, Welkson Araújo e Plácido Ferreira, por toda ajuda e pelo aprendizado que tive com eles.

À minha amiga Náyra Pinto, pela força e motivação que me ajudaram muito no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À minha amiga Patrícia Sales, pela ajuda nos estudos que me fizeram ser capaz de me formar e ingressar no programa de Pós Graduação.

À Funcap, pelo apoio financeiro.

“A verdadeira felicidade e sucesso consiste em gastar nossas energias com um propósito.” (William Cowper)

RESUMO

O uso do gás natural ou biogás *in natura*, contendo elevadas concentrações de sulfeto de hidrogênio (H_2S), para aplicação em processos de combustão convencionais, pode acarretar em diversos danos aos equipamentos, devido esse gás ser bastante corrosivo e, também, por formar ácido sulfúrico ao reagir com a água resultante da combustão. Além do que, a utilização dos citados combustíveis sem um tratamento prévio pode ocasionar instabilidade da reação, inclusive sob risco de apagamento da chama, o que implica na eficiência e nos níveis de emissão de monóxido de carbono (CO) e óxido de nitrogênio (NO_x). Portanto, o presente trabalho refere-se ao estudo experimental da aplicação de um processo de combustão não-convencional, a combustão em meios porosos, também conhecida como combustão de filtração (CF), para lidar com esses combustíveis especiais, impossível para os sistemas térmicos conhecidos. O equipamento utilizado nos experimentos é um queimador, preenchido totalmente por esferas de alumina (Al_2O_3), em que esse meio poroso inerte envolve inclusive os trocadores de calor localizados nas extremidades do queimador. A influência da razão de equivalência, velocidade de escoamento e composição do gás sob o processo é analisada experimentalmente. Os resultados sugerem que, mesmo utilizando uma mistura ar-combustível ultra pobre, a reação pode se manter estável, apresentando boa conversão do H_2S e baixas emissões de NO_x .

Palavras chave: Combustão de filtração, biogás, sulfeto de hidrogênio, emissões.

ABSTRACT

Using Natural Gas or Biogas *in natura*, containing high hydrogen (H_2S) sulfide concentrations, to apply in conventional combustion processes, can cause several damages to equipment. This is due to the fact that it is a very corrosive gas that can form a sulfur acid reaction with water from combustion. In addition, using these fuels without pretreatment can cause instability on reaction, even under flame risk deletion, which implies in efficiency and oxide carbon (CO) and nitrogen oxide (NO_x) emission levels. Therefore, this study refers to the experimental method of non-conventional combustion process application, the porous media combustion, also known as filtration combustion, to deal with these special fuels, impossible to use in known thermal systems. A burner all filled with alumina spheres (Al_2O_3) was the equipment used for these experiments. This inert porous media fills even the heat exchangers located on the ends of the burner. The equivalent ratio, flow velocity and gas composition influence in the process, are experimental analyzed. Preliminary results have suggested that when using an ultra-lean air-fuel mixture, the reaction can remain steady with a good H_2S conversion and low CO and NO_x emissions.

Key words: Filtration combustion, biogas, hydrogen sulfide, emissions.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Composição do gás natural veicular	26
Tabela 2 — Composições das misturas de biogás simulado (CH ₄ + CO ₂).....	27
Tabela 3 — Composição da mistura CH ₄ +CO ₂ +H ₂ S.....	27
Tabela 4 — Valores das constantes para componente puro.....	33
Tabela 5 — Quantidades de matéria de CH ₄ e CO ₂	34
Tabela 6 — Eficiência de conversão do H ₂ S.....	52
Tabela 7 – Dados experimentais da água na saída dos trocadores de calor	59
Tabela 8 — Composição do biogás proveniente de aterro	71
Tabela 9 — Composição de biogás proveniente de reatores biológicos anaeróbios operando com resíduos orgânicos da agroindústria.....	73
Tabela 10 — Composição do biogás proveniente de águas residuais.....	75
Tabela 11 — Descrição de acidentes com Sulfeto de Hidrogênio.....	78

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Meio poroso de um reator volumétrico	7
Figura 2 — Velocidade da onda de combustão em função à razão de equivalência ..	9
Figura 3 — Perfis de temperatura da combustão do metano em processos convencionais e em combustão de filtração.....	11
Figura 4 — Perfil de temperatura ao longo do reator para misturas ultrapobres em operação com escoamento recíproco	13
Figura 5 — Perfil de temperatura ao longo do reator para misturas tendendo à estequiometria.....	14
Figura 6 — Perfil de temperatura do queimador operando com diferentes tempos de meio ciclo	14
Figura 7 — Eficiência de combustão em relação ao tempo de meio ciclo	16
Figura 8 — Perfil de temperatura do H ₂ S em relação à razão de equivalência	18
Figura 9 — Fração Molar dos produtos em relação à razão de equivalência	19
Figura 10 — Concentração de H ₂ S com relação aos diferentes Φ	20
Figura 11 — Desenho esquemático do queimador poroso de fluxo unidirecional com sistema de ignição lança-chama	24
Figura 12 — Desenho da caldeira de meio poroso em corte longitudinal	25
Figura 13 — Tubo cerâmico de 8 mm de diâmetro	28
Figura 14 — Gráfico ilustrativo da curva de calibração do metano puro	31
Figura 15 — Desenho esquemático da instalação dos equipamentos e instrumentos de controle e verificação do processo de queima do biogás.....	39
Figura 16 — Comparativo entre os perfis de temperatura da caldeira operando em escoamentos unidirecional e recíproco	44
Figura 17 — Perfil de temperatura do GNV com $v_g = 0,1\text{m/s}$	45
Figura 18 — Perfil de temperatura da combustão do GNV em queimador poroso em $v_g = 0,3\text{ m/s}$	46
Figura 19 — Perfil de temperatura para $\beta = 0,45$ alterando Φ	48
Figura 20 — Perfil de temperatura para $\Phi = 0,5$ alterando β	49
Figura 21 — Perfil de temperatura fixando $\beta = 0,15$ variando Φ	50
Figura 22 — Quantidade de H ₂ S em ppm nos produtos de combustão	52
Figura 23 — Perfil de temperatura do biogás contendo H ₂ S.....	54
Figura 24 — Perfil de temperatura do biogás $\beta=0,15$ e $\Phi = 0,9$ apresentado pelo software.....	55
Figura 25 — Comparativo de eficiência de extração do gás natural e biogás ($\beta = 0,15$ e $0,45$).....	60
Figura 26 — Emissão de NO _x para diferentes β	61
Figura 27 — Poder calorífico dos gases combustíveis.....	70
Figura 28 — Desenho ilustrativo de um aterro sanitário	72
Figura 29 — Digester anaeróbico do tipo chinês	73

Figura 30 — Desenho esquemático da obtenção do biogás de águas residuais pelo reator UASB	74
Figura 31 — Diagrama de Hommel para o sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	77
Figura 32 — Vista superior do isolamento do tubo de quartzo	79
Figura 33 — Acoplamento do fio resistivo para aquecimento do meio	80
Figura 34 — Configuração do fio resistivo no tubo de quartzo	80
Figura 35 — Cromatógrafo de gás	81
Figura 36 — Trocador de calor	81
Figura 37 — Trocador de calor após experimentos no queimador	82
Figura 38 — Tubo de exaustão dos gases de combustão do queimador	82
Figura 39 — Vista superior do tubo de exaustão de gases de combustão	83
Figura 40 — Isolamento do tubo de quartzo	83
Figura 41 — Desumidificador	84
Figura 42 — Configuração da caldeira antes de ser fechada	85
Figura 43 — Configuração da caldeira e instrumentos de medição	85
Figura 44 — Configuração do queimador poroso com lança-chamas	86
Figura 45 — Detector de gases Dräger	86

LISTA DE SÍMBOLOS

m = massa [kg]

\dot{m} = vazão mássica [kg/s]

\dot{n} = vazão molar [kmol/s]

n = quantidade de matéria [kmol]

U = Energia interna específica [kJ/kg]

H = Entalpia específica [kJ/kg]

\bar{H} = Entalpia molar [kJ/kmol]

vc = Volume de controle

u = velocidade [m/s]

g = aceleração da gravidade [m/s^2]

z = altura [m]

Q = taxa de transferência de calor [kJ/s]

Q_{hx} = taxa de transferência de calor nos trocadores [kW]

Q_{ent} = taxa de transferência de calor do combustível [kW]

W = Potência [kW]

T_0 = temperatura inicial [K]

P = Pressão [kPa]

c_{in} = quantidade de combustível na alimentação do reator

c_{ex} = quantidade de combustível não queimado na saída do reator

T_c = temperatura de combustão [K]

T_a = temperatura adiabática [K]

ϕ = razão de equivalência

UASB = manta de lodo anaeróbico de fluxo ascendente

γ = qualidade do vapor d'água

h_{fg} = Entalpia de vaporização

h_x = Trocador de calor

w = parede

PCI = Poder calorífico inferior

GC = Cromatógrafo Gasoso

UFPB = Queimador poroso de fluxo unidirecional

RFPB = Queimador poroso de fluxo recíproco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. FUNDAMENTOS DA COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO.....	5
3.1. <i>Princípios da tecnologia de base</i>	5
3.2. <i>Técnica do fluxo recíproco</i>	12
4. OBJETO DE ESTUDO	16
4.1. <i>Referências aderentes à pesquisa</i>	17
4.1.1. <i>Bingue et. al. (2002)</i>	17
4.1.2. <i>Selim et. al. (2011)</i>	20
5. METODOLOGIA.....	21
5.1. <i>Aparato Experimental</i>	21
5.1.1. <i>Especificações do Queimador Poroso</i>	22
5.1.2. <i>Combustíveis de ensaio de laboratório</i>	26
5.1.3. <i>Instrumentos de controle</i>	28
5.1.4. <i>Instalação de monitoramento e teste</i>	32
5.1.4.1. <i>Preparação das amostras de biogás simulado</i>	32
5.1.4.2. <i>Cálculo da vazão de combustível e ar requerida</i>	35
5.2. <i>Procedimento de operação</i>	37
6. ASPECTOS TERMODINÂMICOS.....	39
6.1. <i>Balanço de energia</i>	39
6.2. <i>Análise do processo de combustão</i>	41
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
7.1. <i>Considerações sobre os ensaios</i>	43
7.1.1. <i>Ensaio com biogás de diferentes concentrações de CO₂</i>	43
7.1.2. <i>Ensaio com biogás contendo H₂S</i>	51
7.2. <i>Dados experimentais</i>	54
7.2.1. <i>Temperatura da câmara de combustão</i>	55
7.2.2. <i>Temperatura de exaustão</i>	56
7.2.3. <i>Eficiência de extração</i>	57
7.2.4. <i>Emissão de NOx</i>	61
8. CONCLUSÕES	62

ANEXO I – CONSIDERAÇÕES SOBRE OS COMBUSTÍVEIS DE ESTUDO	69
<i>BIOGÁS</i>	69
<i>Gás Natural</i>	75
<i>Considerações sobre o H₂S</i>	76
ANEXO II – FOTOS DOS COMPONENTES DOS PROTÓTIPOS DE QUEIMADOR POROSO	79

1. INTRODUÇÃO

A economia dos países industrializados tem mantido forte dependência das reservas de combustíveis fósseis, como: carvão, petróleo e gás natural e, mais recentemente, o gás de xisto. A expectativa é de que esse quadro continue inalterado nas próximas décadas, sendo que a matriz energética mundial deverá se modificar lentamente, por força dos grandes investimentos realizados, em sentido ao aproveitamento das energias de fontes renováveis (SILVA e CAVALIERO, 2004). Essas fontes têm sido vistas como uma alternativa ambientalmente sustentável para mitigar os impactos. Entretanto, as tecnologias utilizadas para aproveitamento do potencial energético delas, através de sistemas térmicos de combustão convencionais, têm contribuído para o passivo ambiental atual.

No caso do Brasil, as reservas de petróleo e gás natural, recentemente descobertas em águas profundas da costa sudeste, especialmente aquelas abaixo das camadas de sal (Pré-Sal), tendem a prolongar a dependência dos combustíveis fósseis. Entretanto, alguns indicativos sobre essas jazidas, veiculados pela imprensa e/ou órgãos governamentais, apontam elevadas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) no gás associado ao petróleo da camada Pré-Sal (AMARAL, 2009).

O H_2S , em particular, possui uma característica desfavorável no que diz respeito à sua utilização em processos de combustão, transmissão em dutos, distribuição e armazenamentos. Embora seja um gás inflamável, o sulfeto de hidrogênio é um gás corrosivo, além do que, em concentrações elevadas, exige uma atenção especial no manuseio por ser um gás que causa sérios danos à saúde. (ZHOU et al, 2013)

Neste contexto, acredita-se que esses contaminantes possam postergar o aproveitamento prático dessas jazidas, especialmente aquelas de gás natural, se forem consideradas apenas as tecnologias convencionais disponíveis para aproveitamento energético, a exemplo dos sistemas de geração/propulsão conhecidos, baseados em ciclos termodinâmicos Otto, Brayton e Rankine.

Entretanto, mesmo com o surgimento dessas reservas de petróleo, e outras por serem descobertas nos próximos anos, não cabe mais adiar os

investimentos em energias renováveis, por conta dos impactos ambientais cada vez mais sentidos pela sociedade e, também, porque é inaceitável navegar fora dessa onda de conscientização ambiental, que caracteriza a atualidade. Assim, cada vez mais o Governo Brasileiro deverá investir recursos financeiros advindos do petróleo para desenvolver novas tecnologias que possam utilizar mais plenamente as fontes renováveis de energia, além das hidroelétricas (AMARAL, 2009). Semelhantemente ao que tem ocorrido com as energias eólica e solar, as quais têm recebido incentivos expressivos tanto da atividade privada como de instituições governamentais, espera-se que a biomassa seja o próximo alvo de interesse político-econômico, pela expressiva disponibilidade de resíduos sólidos e líquidos (urbanos, agrícolas e agroindustriais) e pela facilidade de seu aproveitamento utilizando tecnologias convencionais, a custos relativamente baixos.

Alguns representantes dos meios acadêmico e empresarial têm apostado no desenvolvimento da modalidade de geração de energia a partir da exploração dos diversos tipos de biomassa, enquanto insumo energético, porque é uma estratégia sustentável para geração de potência em grande escala, em instalações compactas, de forma rápida. Neste contexto, uma alternativa promissora, que tem sido tradicionalmente praticada, é o tratamento anaeróbio dos resíduos orgânicos para obtenção do biogás, de forma controlada (reatores biológicos) ou de forma natural (aterros sanitários). Segundo Zulauf (2004), foi estimado que a geração de energia elétrica a partir do biogás de aterros sanitários no Brasil, na época, era superior a 350 MW, e que esse potencial cresceria acentuadamente, ano a ano, na proporção do crescimento populacional e do desenvolvimento sócio-econômico. E, ainda, no mesmo período, nos Estados Unidos e na Comunidade Econômica Européia, o potencial instalado de geração de energia com biogás de aterros foi estimado em 1.200 MW e 500 MW, respectivamente, segundo a agência ambiental Norte Americana – USEPA (1991).

Por outro lado, o biogás proveniente de aterros sanitários e, em especial, aquele produzido em reatores biológicos anaeróbios de tratamento de esgoto sanitário, podem resultar em concentrações consideravelmente elevadas de CO₂ e H₂S, este último podendo atingir valores superiores a 1% (ou mais) (ENSINAS, 2003), semelhante ao que ocorre no gás natural do Pré-Sal.

A questão é que tanto um quanto outro representa um desafio de engenharia para o aproveitamento sustentável, do ponto de vista econômico-ambiental. E, por essa razão, acredita-se na tendência de desenvolvimento de tecnologias inovadoras capazes de lidar com esses contaminantes de forma efetiva, conciliando estabilidade de processo, com alta eficiência e baixa emissão de poluentes, mantendo a durabilidade dos sistemas térmicos de combustão (BREEN e SOTTER, 1978).

Poucas tecnologias têm sido desenvolvidas para o uso do biogás, como combustível, no intuito de alcançar baixos índices de emissões de poluentes, estabilidade de reação e eficiência da combustão. No entanto, lidar com impurezas e componentes inertes na composição do gás combustível tem sido um desafio a ser encarado. Assim, a purificação de biogás tem sido aplicada para reduzir a quantidade desses componentes inertes, como o CO_2 , e eliminar o gás corrosivo H_2S da composição, antes de se iniciar o processo de combustão. (WENDT e EKMANN, 1975)

Pelo fato da queima do biogás resultar baixas emissões de NO_x , como uma de suas principais vantagens como combustível, alguns fatores sobre seu processo de combustão devem ser considerado. Primeiro de tudo, é necessário entender propriamente os efeitos da adição de CO_2 na composição da mistura com metano, considerando que esse gás normalmente existe na real composição do biogás em altas concentrações. Um dos primeiros estudos nessa área foi feito por Gelfand et al. (1999) com mistura pobre de $\text{H}_2+\text{CO}_2+\text{ar}$. Foi usado um aparato experimental que permitiu coletar dados da velocidade da chama e intensidade da turbulência no meio a uma velocidade de escoamento de 10 m/s.

Outro importante trabalho experimental foi realizado por Cohé et al. (2009), em que a queima da mistura $\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{ar}$ foi analisada em diferentes pressões de procedimento, usando tanto a chama laminar como a chama turbulenta da configuração da chama de Busen. Eles experimentaram utilizar uma mistura pobre de metano e dióxido de carbono em chama laminar e turbulenta com diferentes pressões, avaliando os parâmetros como a velocidade de propagação da chama, densidade da superfície e enrugamento instantâneo.

Entre as dificuldades causadas pela significativa concentração de CO_2 , é a queda na velocidade de reação, em que afeta a eficiência de conversão (Matynia et al., 2009). A combustão de combustíveis de mistura pobre pode levar a instabilidade de reação e até mesmo ao apagamento da chama (BIET et al., 2005). Um trabalho compreensível nesse tema foi realizado por Kobayashi et al. 2007 com $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{ar}$. O principal resultado mostrado nesse trabalho foi que a taxa de consumo do combustível decresce de acordo com a quantidade de CO_2 diluída na mistura. Park et al (2004) mostrou que o CO_2 na mistura de combustível gera um decréscimo na temperatura de combustão, e conseqüentemente, na formação de NO nos produtos.

Assim, o presente projeto de pesquisa vem apresentar uma opção tecnológica para lidar com o biogás e o gás natural com elevados teores de gás sulfídrico (H_2S), em que a Combustão de Filtração (CF) é a tecnologia de base para o desenvolvimento de queimadores apropriados para esses combustíveis. Logo, este projeto tem o propósito de converter efetivamente esse contaminante e de produzir baixíssimas emissões de NO_x e CO , mantendo alta eficiência de extração de energia do sistema térmico de operação.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é identificar experimentalmente a capacidade da combustão de filtração em queimar GNV e biogás com altas concentrações de CO_2 e H_2S , através de dois protótipos de queimador poroso, a fim de avaliar os fenômenos do processo de combustão, visando determinar a influência desses contaminantes na operacionalidade, estabilidade do processo e eficiência, como também, nas emissões de NO_x .

Dos objetivos específicos, destacam-se:

- Estudar o desempenho dos dois queimadores porosos, operando com biogás com diferentes concentrações de CO_2 ;

- Verificar a influência dos parâmetros de operação como, razão de equivalência, velocidade de escoamento e composição do gás combustível nos perfis de temperatura e nas emissões de NO_x ;

3. FUNDAMENTOS DA COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO

3.1. Princípios da tecnologia de base

A combustão em meios porosos, também conhecida como combustão de filtração (CF), consiste do processo ocorrendo nos interstícios de uma matriz porosa localizada dentro da câmara de combustão. Esse meio poroso, quando não catalítico, comporta-se como um ambiente inerte à reação que auxilia na troca de calor entre os gases (mistura fresca e/ou produtos da combustão) e o meio poroso. Essa matriz possui uma superfície interna altamente desenvolvida e, como o fluxo de gases pelo meio poroso ocorre em regime transiente, há um aumento do efeito de difusão de massa e de calor (CONTARIN et. al., 2003), alterando significativamente o processo de transferência de calor do processo.

Comparando-se a CF com as tecnologias convencionais de combustão, constata-se que ela apresenta vantagens em vários aspectos: i) É uma forma inovadora de realização de combustão, sendo possível realizar o processo com razões de equivalência muito baixas; ii) Aumenta consideravelmente a faixa de operação, estendendo o limite de inflamabilidade do combustível, o que acarreta em um menor custo operacional, especialmente quanto ao consumo de combustível; iii) A combustão em meios porosos opera em temperaturas relativamente baixas, favorecendo um menor índice de emissão de poluentes (especialmente o NO_x), tornando-se uma forma de geração de energia mais limpa; iv) Graças aos baixos gradientes internos de temperaturas do queimador, há tendência de maior durabilidade dos sistemas térmicos; v) A CF apresenta uma grande flexibilidade no que diz respeito a tipos de combustíveis, tornando-a atraente por poder também queimar combustíveis de baixo teor calorífico, assim caracteriza-se como um interessante processo com fonte de energia renovável (HANAMURA et. al., 1993).

Dentre os sistemas térmicos mais aplicados no aproveitamento do potencial energético do biogás, um dos mais utilizados é aquele que opera segundo o ciclo termodinâmico Rankine, composto minimamente de caldeira de vapor, turbina, condensador e bomba d'água. Em princípio, o combustível renovável proveniente da biomassa (sólida, líquida ou em forma de biogás) é processado/consumido na caldeira, sendo que a sua principal função (convencional ou de matriz porosa) é a de extrair calor do processo de combustão para transformar água a partir do estado líquido para o de vapor, endereçando-o posteriormente através de redes à turbina, a fim de converter a entalpia do vapor em energia mecânica e, conseqüentemente, em energia elétrica através do acoplamento a um gerador de corrente elétrica.

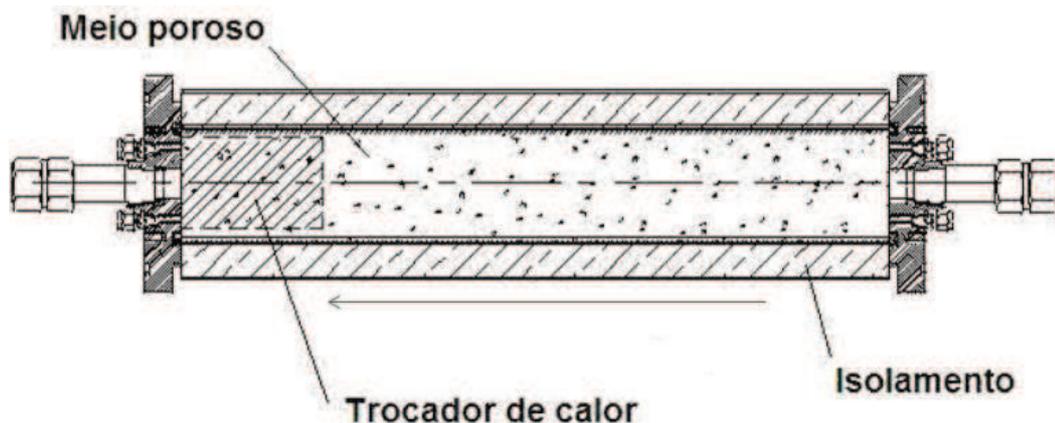
Em caldeiras convencionais, os gases quentes (produtos da combustão) transferem calor diretamente para o trocador de calor (onde flui a água) através dos fenômenos de transferência de calor por radiação e convecção. Entretanto, na caldeira em que a câmara (queimador) de combustão é preenchida com material poroso, o calor da reação é armazenado quase que totalmente nesse meio (em geral, constituído de material cerâmico, como: alumina, quartzo, dentre outros), em que parte da energia que seria liberada na descarga através gases de escape é recirculada na câmara de combustão. No protótipo que foi desenvolvido no Laboratório de Combustão e Energias Renováveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, são utilizadas esferas de alumina (Al_2O_3) que têm a função de extrair calor desses gases para recircular para a mistura fresca que entra na câmara de combustão. Com isso, esferas trocam calor com outras circunvizinhas, através do fenômeno de transferência de calor por condução, o que se torna o diferencial em relação às caldeiras convencionais. Assim todo o meio poroso é aquecido, desde uma extremidade do queimador até a outra, de forma que os gases reagentes (mistura fresca) quando entram na câmara de combustão são pré-aquecidos devido ao contato com as esferas já aquecidas pelos produtos de combustão provenientes da zona de reação (BINGUE, 2002).

É importante citar que os trocadores de calor devem ser instalados nas extremidades do queimador poroso, o qual tem uma geometria cilíndrica, e dessa forma, a zona de reação fica, então, confinada na região central do queimador, aproximadamente. A Figura 1 ilustra o modelo de um reator com a câmara de

combustão preenchida com meio poroso, onde está situado um trocador de calor em uma das extremidades, com um sentido do escoamento da mistura ar/combustível definido.

Assim, na combustão de filtração em que há extração de energia, o trocador de calor fica inserido no meio poroso para executar uma troca de calor eficiente, devido ao fenômeno de condução promovido pelo material cerâmico constituinte do meio poroso, transformando a água no estado líquido para condição de vapor, o que é importante para aplicação em sistemas térmicos de geração de energia, por exemplo. Os materiais que compõem o meio poroso, em geral, têm como característica a alta condutividade e capacidade térmica, a exemplo da alumina (Al_2O_3), o que favorece em muito os fenômenos de troca de calor, por condução e convecção. Ressalta-se o fato que a água utilizada para extração de energia da reação através do trocador de calor deve ser livre de minerais e impurezas sob risco de haver formação de depósitos nas paredes dos tubos dos trocadores, o que pode impedir a passagem do fluxo de água, se tal cuidado não for tomado.

Figura 1 — Meio poroso de um reator volumétrico



Fonte: Souza (2009)

A condição de operação é determinante para estabilização da frente de chama, que pode viajar ao longo do queimador poroso, dependendo da razão de equivalência e da velocidade dos gases. É possível perceber que a mistura fresca

ao entrar em uma das extremidades faz contato com o meio poroso, que já está aquecido, realizando uma troca térmica devido à transferência de calor por radiação e convecção. Assim, a mistura ar-combustível é pré-aquecida ao longo de meio poroso até atingir a zona de reação, aumentando paulatinamente sua temperatura. Na saída do reator, os gases mais quentes (produtos) transferem calor para o meio poroso e para a água do trocador de calor, situado na outra extremidade do queimador.

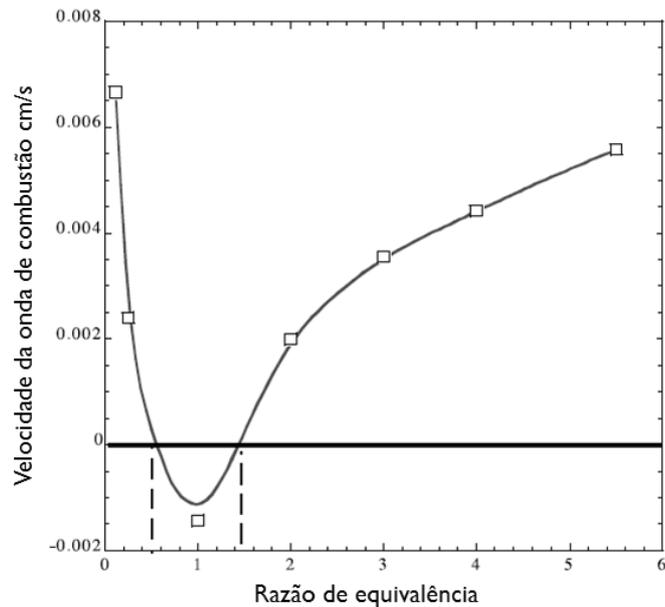
Estudos teóricos e experimentais (ECHIGO, 1991 e HOWELL et. al., 1996) têm mostrado que o não equilíbrio entre a fase sólida e a fase gasosa justifica a elevada temperatura dos gases dentro do meio poroso, a qual atinge valores bem superiores à condição adiabática, razão pela qual, é comumente chamada de temperatura “superadiabática”, ou seja, a temperatura na zona de reação pode ser maior que a temperatura de chama adiabática. Essa quantidade excessiva de energia armazenada no meio poroso gera energia de ativação suficiente para queimar misturas ultrapobres ou ultraricas, pelo fato de manter uma temperatura elevada no meio reacional, o que pode variar de acordo com o tipo de material do meio poroso, a porosidade, a razão de equivalência e a velocidade de escoamento da mistura gasosa (PEREIRA e OLIVEIRA, 2004).

Conceitualmente, dentro do reator ocorre uma onda de combustão (frente de chama), que se propaga nos interstícios do meio poroso sólido, podendo variar sua velocidade dependendo das propriedades citadas no parágrafo anterior (GONZÁLES, 2009). Como comentado anteriormente, essa frente de chama pode se mover no mesmo sentido ou no sentido contrário ao do escoamento da mistura ar-combustível. Diz-se que a onda de combustão está no sentido “*downstream*” quando ela está se propagando no mesmo sentido do escoamento, nessa ocasião a temperatura de combustão se classifica como superadiabática, pois sua temperatura é maior que a temperatura de chama adiabática (ZHDANOK et. al., 1995). Quando a onda está se propagando no sentido contrário ao escoamento, diz-se que ela está no sentido “*upstream*” e a temperatura de combustão é subadiabática, i.e., sua temperatura encontra-se abaixo da temperatura de chama adiabática (BABKIN et. al., 1993).

A Figura 2 mostra como a onda de combustão se comporta de acordo com os valores de razão de equivalência. Foram fixados os valores de porosidade e

velocidade de escoamento para elaboração do gráfico, alterando somente a composição da mistura ar-combustível.

Figura 2 — Velocidade da onda de combustão em função à razão de equivalência



Fonte: Bingue et. al.(2002)

A partir da Figura 2, é possível explicar que valores negativos da velocidade da onda de combustão (eixo das ordenadas) correspondem à propagação da onda de combustão (frente de chama) em sentido contrário ao escoamento dos gases (mistura fresca e produtos). Assim, a propagação da frente de chama pode se apresentar (visualmente) em sentido contrário ou a favor do escoamento dos gases, dependendo da velocidade do escoamento e da velocidade da onda de combustão, sendo essa última função da razão de equivalência. Quando há o acoplamento da onda de combustão com a onda térmica, a expectativa quanto ao posicionamento natural da zona de reação é sua estagnação em algum ponto do do reator (queimador), o que ocorre em casos de misturas ultrapobres e ultraricas.

Na Figura 2, tomou-se como base uma velocidade dos gases de 0,2 m/s e razão de equivalência de aproximadamente 0,5. Com base nessa figura, a velocidade de propagação da onda tende se estagnar numa determinada posição do queimador poroso, ou seja, a frente de chama assume o valor “zero”. O mesmo tende a ocorrer quando a razão de equivalência se aproxima do valor 1,7. Entre

esses dois valores-limite, a onda de combustão tem movimento contrário ao escoamento, mantendo valores de temperatura inferiores aos valores de temperatura de chama adiabática (T_{ad}). Fora destes limites, as temperaturas são superiores à T_{ad} , razão pela qual, por convenção, é chamada de condição superadiabática e, neste caso, a onda de combustão se propaga no mesmo sentido do escoamento.

A combustão em meios porosos tem como principal característica estender os limites de inflamabilidade da mistura ar-combustível. Os queimadores porosos, os quais são assim chamados porque são preenchidos internamente por uma matriz porosa (normalmente constituída de material cerâmico). Eles são capazes de queimar misturas ultrapobres, atingindo valores de razão de equivalência de 0,1 (ou até inferiores), como também, conseguem operar com misturas ultraricas, com razão de até 10, os quais são impossíveis de aplicar em queimadores convencionais.

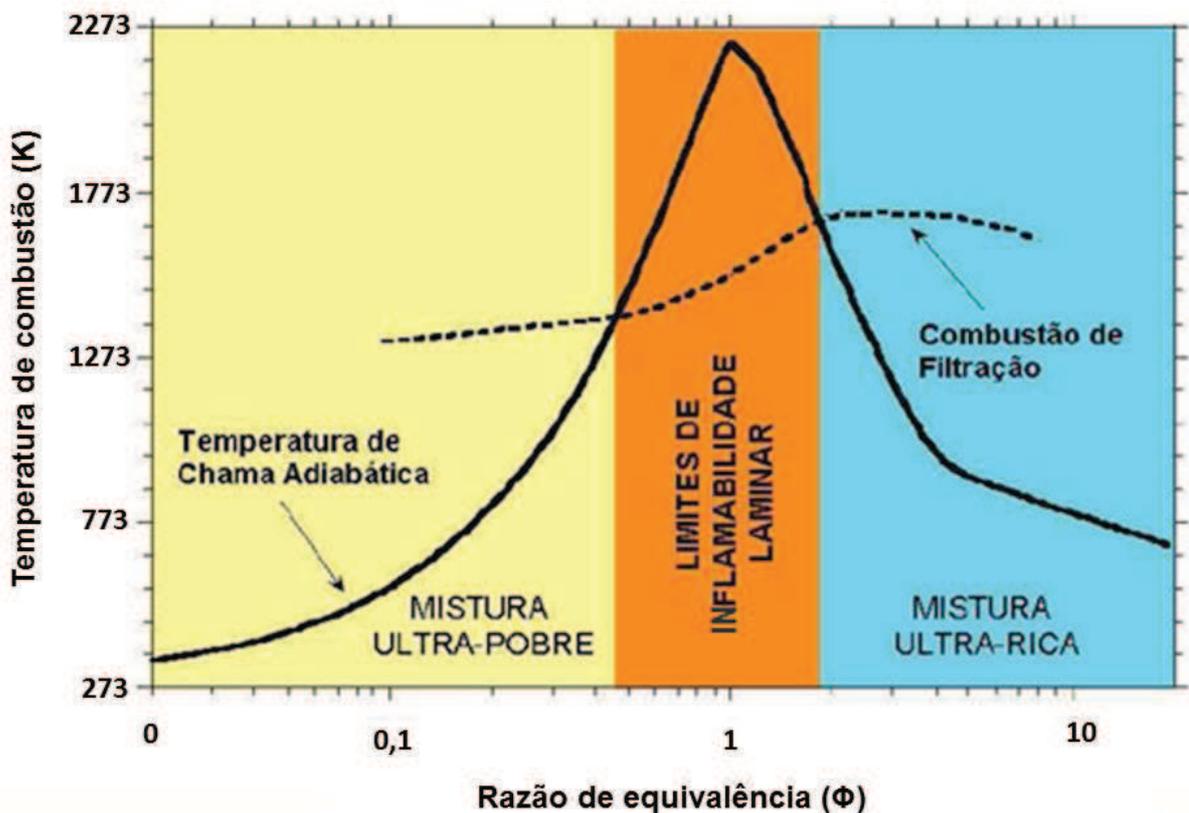
A Figura 3 apresenta o limite de inflamabilidade para a queima da mistura ar-metano em queimadores convencionais, sabendo-se que isso ocorre sob condições laboratoriais, ou seja, na prática, os sistemas térmicos de combustão convencionais (caldeiras, fornos, aquecedores, dentre outros) somente são operacionais em razões de equivalência superiores a 0,8. Verifica-se pela figura, que a temperatura de chama adiabática máxima, à pressão atmosférica, atinge valores próximos de 2250 K, que no caso corresponde à condição estequiométrica.

É identificado o limite de inflamabilidade (zona alaranjada do gráfico) em queimadores convencionais, onde os valores de temperatura da combustão de filtração atingem valores abaixo daqueles da temperatura de chama adiabática. Também, é possível observar os limites de inflamabilidade estendidos, tanto para misturas ultra pobres (zona amarelada) como para misturas ultra ricas (zona azulada), onde os valores de temperatura são maiores que os da temperatura de chama adiabática.

Então, como pode ser observada pela Figura 3, a linha tracejada refere-se ao perfil de distribuição (experimental) de temperatura da combustão em meios porosos, sabendo-se que a curva da temperatura de chama adiabática é resultado apenas de estudo analítico, ou seja, apenas teórico porque não é possível de ser

realizado de fato em queimadores convencionais. Esta figura comprova que o queimador poroso pode operar, mantendo a temperatura elevada (entre 1300 e 1700 K), mesmo com misturas muito pobres, com razão de equivalência de 0,1 e, também, pode operar com misturas muito ricas, com razão igual a 10. Ressalta-se o fato de que o perfil de distribuição é quase linear, com poucas flutuações e, nas zonas de mistura ultra pobre e ultra rica opera em regime superadiabático, na zona em que a razão de equivalência é próxima ou igual a estequiometria, opera em regime subadiabático.

Figura 3 — Perfis de temperatura da combustão do metano em processos convencionais e em combustão de filtração



Fonte: Souza (2009)

Com base no gráfico da Figura 3, verifica-se que a temperatura de combustão adiabática é estimada em 2270 K para o processo de combustão convencional com misturas pobres de ar-combustível, o qual ocorre em condições práticas de uso em caldeiras de vapor operando com um máximo de excesso de ar da ordem de 20%. Nesta mesma razão de equivalência correspondente a essa

condição de operação, a combustão de filtração atinge um valor médio de aproximadamente 1570 K, razão pela qual a zona alaranjada se caracteriza por zona de reação subadiabática. As regiões, fora dos limites de cruzamento das curvas (região alaranjada), são convencionalmente chamadas de zonas de reação superadiabática, porque são observados valores experimentais de temperatura superiores àqueles calculados para combustão adiabática. Deve ser ressaltado que os valores que construíram a curva de temperatura da combustão adiabática são dados apenas teóricos, impossíveis de serem praticados, pelo fato da frente de chama não se manter em razões de equivalência tão baixas. Além disso, ao serem usadas misturas ultra pobres ou ultra ricas, dificilmente utilizadas para queimadores convencionais, o perfil de temperatura se mantém em patamares de temperatura de 1300 e 1550 K, respectivamente. Particularmente, na condição de misturas ultrapobres, por apresentar temperaturas relativamente baixas (comparada aos níveis da combustão convencional), há tendência à redução das emissões de gases poluentes, em especial o NO_x (BINGUE et. al., 2002).

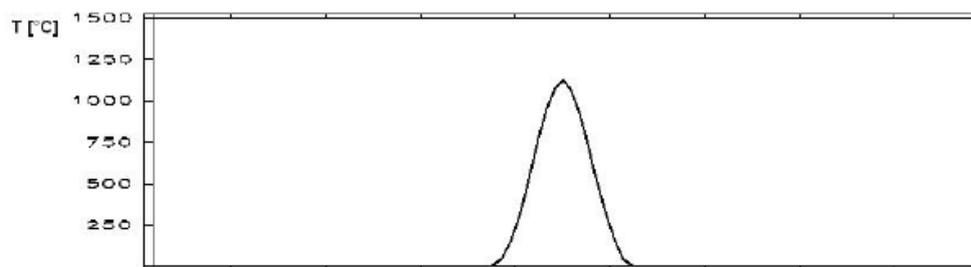
3.2. Técnica do fluxo recíproco

Na combustão de filtração, a transferência de calor ocorre naturalmente nos interstícios da matriz porosa, sendo que, com a inserção de um sistema de alternância de sentido do escoamento dos gases que atravessam a câmara de combustão, essa troca é mais eficiente, havendo inclusive maior estocagem de energia no reator. O sistema de escoamento recíproco se encarrega de realizar a recirculação de calor dentro do reator, fazendo com que a mistura ar-combustível fresca receba calor de modo a se pré-aquecer antes de atingir a zona de reação. Também, com essa recirculação de calor é promovida uma melhor distribuição de temperatura ao longo do meio poroso, tendendo a uniformização e valores.

Então, utilizando dessa técnica de escoamento recíproco, a mistura fresca ar-combustível entra no reator pelas duas extremidades, de forma alternada, respeitando um intervalo de tempo determinado (convencionalmente denominado de meio-ciclo). Essa alternância do sentido da alimentação da mistura depende de alguns parâmetros de operação, tais como: velocidade de escoamento, razão de equivalência e porosidade do meio (Hoffmann et. al., 1997).

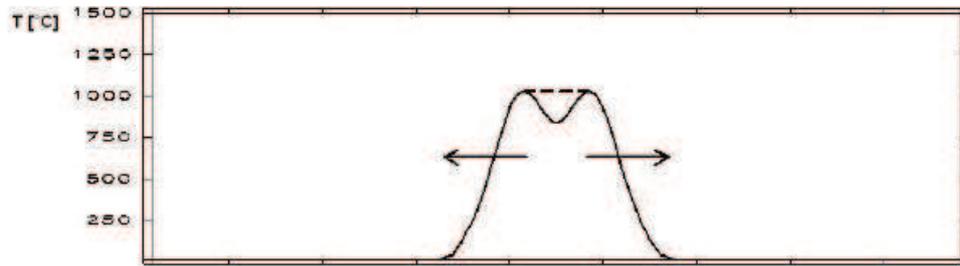
Geralmente, o perfil de temperatura no reator para escoamento bidirecional tende a ficar bem centralizado e distribuído em formato trapezoidal, quando a mistura se aproxima da estequiometria. Entretanto, quando se trabalha com misturas ultra pobres há uma tendência natural da frente de chama se alojar no centro do reator, formando um perfil praticamente triangular (tipo isósceles), como mostra a Figura 4, obtendo-se o pico de temperatura no meio do queimador. A Figura 5 mostra a frente de chama (onda de combustão) tendendo a se mover em sentido contrário ao do escoamento dos gases, expandindo a área de ocupação da zona de reação, que viaja conforme a mistura vai ficando mais rica tendendo a estequiometria e, com isso, configura-se um perfil trapezoidal. Ressaltam-se também as contribuições consequentes da inserção do escoamento recíproco, que são os aumentos da eficiência do processo de combustão, como também, a eficiência de extração de energia. A Figura 6 esboça o gráfico do perfil no queimador poroso com fluxo recíproco, em que foram fixados os valores de razão de equivalência e velocidade de escoamento e a porosidade do meio, alternando somente os valores do tempo de meio ciclo.

Figura 4 — Perfil de temperatura ao longo do reator para misturas ultrapobres em operação com escoamento recíproco



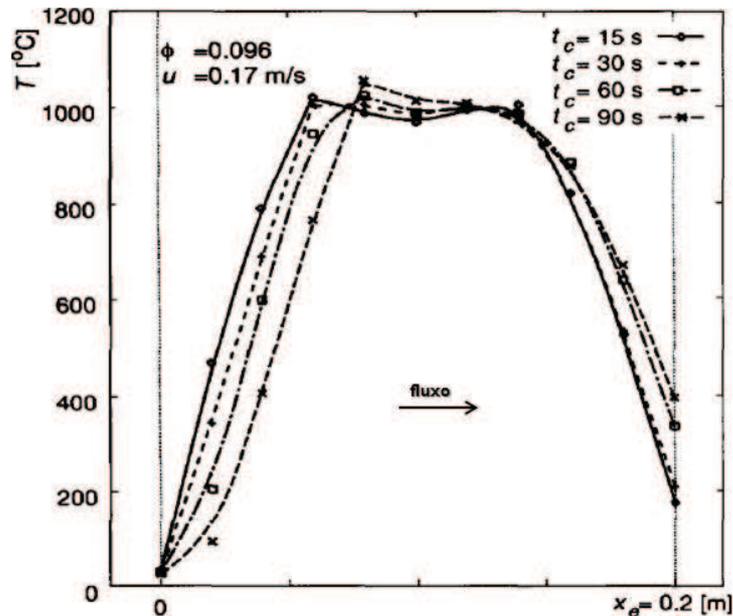
Fonte: Souza (2009)

Figura 5 — Perfil de temperatura ao longo do reator para misturas tendendo à estequiometria



Fonte: Souza (2009)

Figura 6 — Perfil de temperatura do queimador operando com diferentes tempos de meio ciclo



Fonte: Hoffmann et. al. (1997)

A Figura 6 refere-se a um estudo de Hoffmann et. al. (1997) quanto à aplicação do fluxo recíproco em um reator poroso sem extração de energia, em que os meios ciclos são variados propositalmente para serem verificados os efeitos sobre o perfil de temperatura. Eles fixaram o valor de razão de equivalência em 0,96 com uma velocidade de escoamento de 0,17 m/s, alterando o tempo de meio ciclo de 15 s, 30 s, 60 s e 90 s, plotando no gráfico um perfil para cada tempo diferente. Observa-se que a medida que o tempo de meio ciclo vai aumentando o perfil de temperatura mantém seu formato trapezoidal e vai se movendo lateralmente, na direção do fluxo (HOFFMANN et. al., 1997). Nota-se também que o tempo de meio

ciclo não influencia na temperatura máxima, pois todos os perfis se estendem ou se movem lateralmente.

Esse deslocamento do perfil de temperatura faz com que os gases de exaustão elevem sua temperatura na saída do meio poroso. No momento da troca de direção do fluxo, a temperatura dos gases de exaustão é baixa, porém quando o perfil de temperatura se desloca e alcança o outro extremo do meio poroso, a temperatura de exaustão se eleva rapidamente (HOFFMANN et. al., 1997).

Além da mudança do perfil de temperatura, o tempo de meio ciclo tem uma forte influência na eficiência da combustão. A eficiência da combustão é inversamente proporcional ao combustível não queimado que sai do sistema com os gases de exaustão, calculando-se através da seguinte relação:

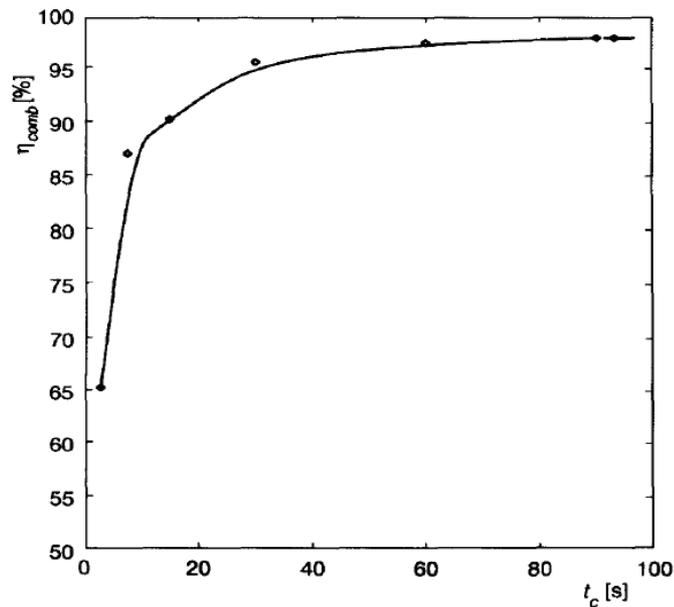
$$\eta_{\text{comb}} = \left(1 - \frac{c_{\text{ex}}}{c_{\text{in}}}\right) \quad (1)$$

onde:

- c_{ex} é a quantidade de combustível não queimado que sai do reator.
- c_{in} é a quantidade de combustível que entra no reator.

Por outro lado, a eficiência decresce com a diminuição do tempo de meio ciclo devido à troca de direção de fluxo ser relativamente rápida à medida que esse tempo é diminuído. Com isso, em um dos momentos da operação, a extremidade do reator na qual entra combustível fresco está repleta do mesmo, com a troca de direção de fluxo, é necessário um determinado período para que todo esse combustível que está nessa extremidade do reator, que agora é a extremidade da exaustão, seja trocada pelos gases queimados. Por isso a eficiência é baixa quando a troca de direção de fluxo é muito rápida, como mostra a Figura 7.

Figura 7— Eficiência de combustão em relação ao tempo de meio ciclo



Fonte: Hoffmann et. al. (1997)

Para o tempo de meio ciclo de 2,5 s, o primeiro ponto no gráfico, a eficiência é de 65%, enquanto para o tempo de meio ciclo de 90 s a eficiência chega a percentuais próximos de 100%. Ressalta-se, então, o fato da eficiência de combustão variar diretamente com o tempo de meio ciclo, sob influência de parâmetros de operação, tais como: a velocidade dos gases que atravessam o meio poroso, a razão de equivalência e a porosidade desse meio. Portanto, segundo Hoffmann et. al. (1997), controlando apropriadamente estas propriedades, a eficiência de combustão pode chegar a quase 100%. Por essa razão, alguns centros de pesquisa voltados ao estudo da combustão de filtração, a exemplo da University of Illinois at Chicago e da Universidade Federal do Ceará, têm adotado o tempo de meio ciclo de 100 s como referência.

4. OBJETO DE ESTUDO

Estudos sobre biogás, enquanto combustível gasoso proveniente da biomassa, têm agregado conhecimentos de grande interesse para os meios acadêmico e industrial, especialmente quanto à otimização do processo de produção e do aproveitamento do poder calorífico desse combustível renovável. O biogás é produzido a partir da digestão anaeróbia da matéria orgânica (biomassa sólida ou

líquida) em reatores biológicos (de forma controlada) ou em aterros sanitários (naturalmente, sem manipulação do processo). Via de regra, reatores biológicos produzem pequenas quantidades de biogás atendendo às demandas localizadas, em geral, associadas à produção de resíduos agrícolas e/ou agroindustriais. Entretanto, grandes quantidades podem ser obtidas em aterros sanitários através da liberação natural de gases pelos poços de dreno, como também, a partir de reatores biológicos instalados em estações de tratamento de esgoto (ABBASI et al., 2012; FERNANDES, 2012).

De um modo geral, países de grandes dimensões territoriais têm adotado a prática de operar aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto em grande escala. Como isso, essas unidades representam potenciais pólos de produção de energia de baixo custo, passíveis de serem construídos com sistemas térmicos de combustão voltados à conversão da energia térmica em eletricidade, visando o consumo próprio da instalação industrial e/ou possibilitando a comercialização de energia.

O foco deste trabalho é exatamente o biogás com elevada concentração de sulfeto de hidrogênio, o qual é facilmente encontrado em reatores biológicos anaeróbios de tratamento de águas residuais, onde se verifica percentuais significativos de H_2S , considerado contaminante, próximo dos índices de concentração do gás natural “bruto” (obtido dos poços de petróleo/gás e sem tratamento de purificação). Por essa razão, o interesse no desenvolvimento desse projeto de pesquisa torna-se mais amplo, pela sua maior abrangência em termo de aplicações. No Anexo I, são apresentadas considerações técnicas quanto às especificações de uso e manuseio do biogás com elevadas concentrações de CO_2 e H_2S , como também, dos demais combustíveis utilizados neste trabalho de pesquisa.

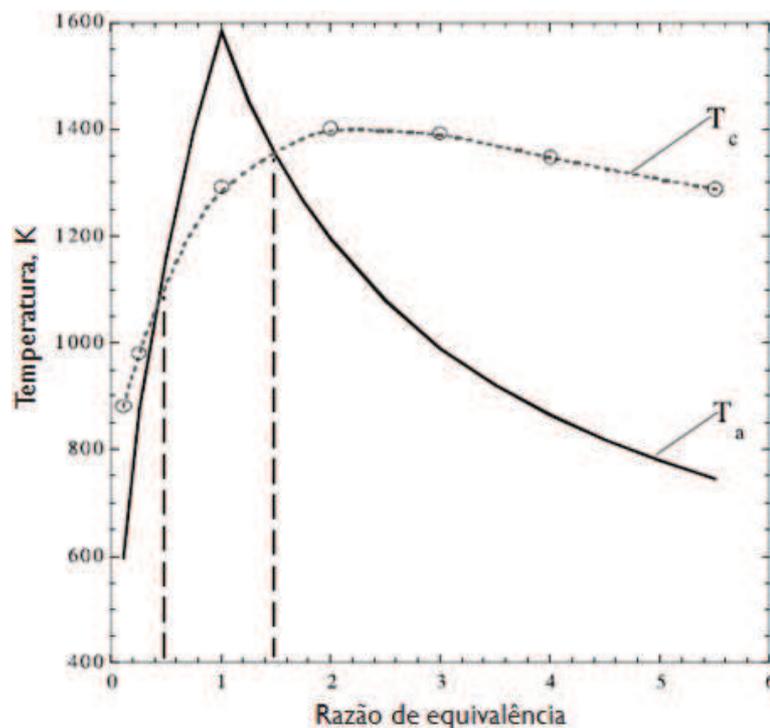
4.1. Referências aderentes à pesquisa

4.1.1. Bingue et. al. (2002)

Bingue et. al. (2002) realizou experimentos utilizando somente o H_2S diluído em nitrogênio como combustível. Nesse estudo, afirmar-se que, através da tecnologia da Combustão em Meios Porosos (Combustão de Filtração), é possível

operá-la utilizando esse combustível com razão de equivalência mínima de até 0,11. Utilizando-se dessa tecnologia de combustão não convencional, como ilustrado na Figura 8, verifica-se que o perfil de temperatura para o combustível H_2S é similar ao do obtido com metano apresentado na Figura 3; operando em regime subadiabático, caso se utilize razões próximas ou igual à da estequiométrica, e superadiabático para misturas ultra pobres ou ultra ricas. De acordo com as razões de equivalência utilizadas, no presente trabalho, é de se esperar uma temperatura de combustão similar com a ilustrada na Figura 3, onde a linha tracejada (T_c) indica a temperatura de combustão e a linha preenchida (T_a) indica a temperatura de chama adiabática de acordo com a variação de razão de equivalência entre ar e combustível.

Figura 8 — Perfil de temperatura do H_2S em relação à razão de equivalência



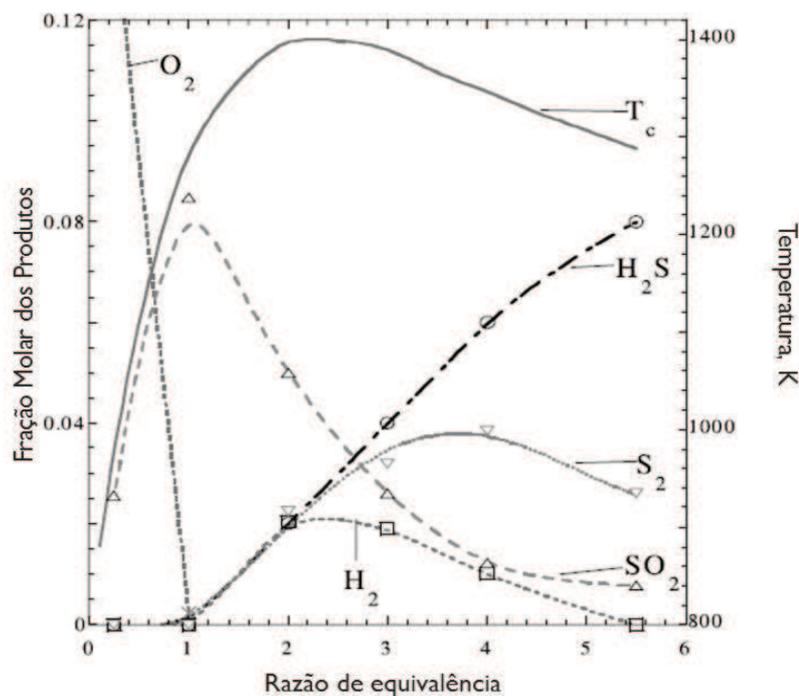
Fonte: Bingue (2002)

Bingue et. al. (2002), ilustra um gráfico, apresentado na Figura 9, indicando os valores de fração molar dos produtos da combustão do H_2S para diferentes valores de razão de equivalência. Dependendo do controle das propriedades fundamentais que regem o comportamento da combustão em meios porosos. Nota-se que o sulfeto de hidrogênio é totalmente convertido em misturas

ultra pobres, podendo obter uma eficiência de combustão de 100%, aproximadamente.

Valores de N_2 , na Figura 9, não foram ilustrados devido à grande quantidade desse elemento comparada com os outros gases, isso impediria de avaliar os valores dos demais produtos que são mostrados no gráfico. Há também a formação de $H_2SO_4(l)$, devido à água formada na combustão ao reagir com trióxido de enxofre em uma das reações envolvidas na combustão. Não sendo mostrado no gráfico também, devido o mesmo ser plotado através de valores indicados por analisador de gases.

Figura 9 — Fração Molar dos produtos em relação à razão de equivalência



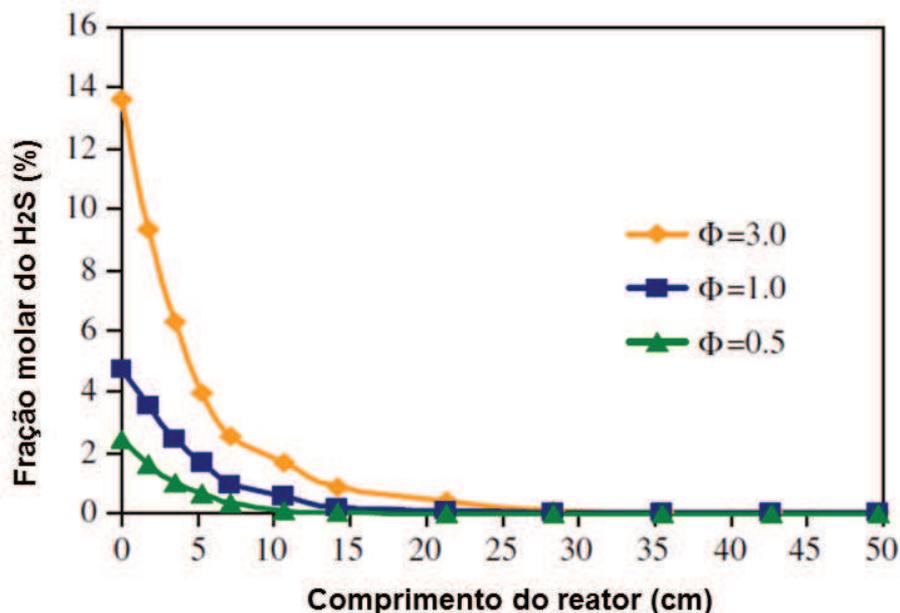
Fonte: Bingue et. al. (2002)

Para misturas ultra ricas a combustão do gás H_2S forma H_2 , o hidrogênio também pode ser usado como fonte alternativa de energia. Porém, devido à várias reações que ocorrem no processo de combustão, há também a formação de S_2 e SO_2 ,

4.1.2. Selim et. al. (2011)

Selim et. al. (2011) realizou um estudo no intuito de converter o H_2S auxiliado por transferência de calor através de um processo de combustão. Neste trabalho, foi usado um reator de tubo de quartzo de escala laboratorial, porém, diferentemente do presente trabalho, utilizou-se um processo de combustão convencional operando o H_2 como combustível. Foram injetadas pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio em uma segunda câmara, que está em volta da câmara de combustão, permitindo assim a transferência de energia por condução pelas paredes. As razões de equivalência utilizadas para a avaliação dos resultados foram de $\Phi = 3$, $\Phi = 1$ e $\Phi = 0,5$, como mostra a Figura 10. É justificada maiores valores de fração molar de sulfeto de hidrogênio, pelo fato de estar operando com uma maior razão de equivalência, em torno do valor 3 (mistura rica). Ao longo do comprimento do reator várias amostras de gás foram coletadas para saber a composição do gás durante o processo. A reação vai consumindo a quantidade de H_2S até chegar a zero ou próximo disso.

Figura 10 — Concentração de H_2S com relação aos diferentes Φ



Fonte: Selim et al (2011)

Em outro estudo, Selim et. al. afirma que, uma mistura de combustíveis como $\text{H}_2\text{S}+\text{CH}_4$ ao ser queimado, produz em sua maioria, $\text{SO}_{2(\text{g})}$ e $\text{S}_{2(\text{s})}$, além de outros compostos sulfurosos. Porém, devido a quantidade excessiva de oxigênio existente em razões de equivalências baixas ou a quantidade na razão estequiométrica, a produção de $\text{SO}_{2(\text{g})}$ é mais favorecida, por conta do favorecimento à oxidação do H_2S . Em misturas muito ricas onde a razão de equivalência é alta, a formação de $\text{SO}_{2(\text{g})}$ é desfavorecida, predominando a formação de $\text{S}_{2(\text{s})}$, devido à alta concentração de H_2S em relação a de oxigênio, fazendo com que a oxidação seja inibida.

5. METODOLOGIA

5.1. *Aparato Experimental*

O trabalho experimental teve como foco a utilização de um aquecedor e uma caldeira do Laboratório de Combustão e Energias Renováveis da UFC (LACER/UFC), constituídos de uma matriz porosa (esferas de alumina), ambos operando em fluxo unidirecional. O motivo de utilizar esses equipamentos reside no fato de serem sistemas térmicos relativamente consolidados nesse laboratório, e por serem equipamentos que têm a oportunidade de apresentarem a CF como uma opção tecnológica para a queima completa do biogás com elevada concentração de H_2S e para obtenção de baixas emissões de NO_x e outros gases poluentes nos produtos.

Especialmente, o protótipo da caldeira do LACER/UFC tem sido desenvolvido a partir de estudos de laboratório antecedentes, com base nos fundamentos de combustão de filtração de fluxo recíproco (BARCELLOS et al., 2005). Esses conceitos foram consolidados em um modo prático, abrangendo as características matriz porosa do queimador, o método de extração de energia, o controle da onda de combustão, e as estratégias para o arranque do processo de combustão e para mantê-lo estável. No entanto, este mesmo queimador poroso trabalhando na configuração de fluxo unidirecional, ou seja, com o sistema de fluxo alternativo desligado, foi o objeto de estudo para uma análise comparativa dos

resultados, o qual é a partir daqui nomeado Queimador Poroso de Fluxo Unidirecional. Além disso, este trabalho de pesquisa também trata de uma análise comparativa sobre o desempenho do protótipo quanto à queima de combustíveis de estudo, quais sejam: biogás e gás natural veicular em que as emissões, perfis de temperatura e extração de energia foram verificados em uma ampla gama de razão de equivalência, por meio de instrumentos de controle.

5.1.1. Especificações do Queimador Poroso

O queimador, que foi usado para o estudo da combustão, foi construído em escala laboratorial, constituído basicamente de um queimador poroso com trocadores de calor inseridos no berço poroso, o qual funciona mediante a queima de um fluxo de mistura de ar-combustível. Essa mistura atravessa todo o comprimento do reator.

O núcleo do queimador consiste de um tubo de quartzo com 500 mm de comprimento e 75 mm de diâmetro, no qual cria um meio poroso com porosidade aproximada de 0,4, ao ser constituído de esferas de alumina (Al_2O_3) de diâmetro de 5,5 mm, aproximadamente, essas esferas foram importadas de uma empresa americana CoorsTeks, Inc. As esferas preenchem integralmente a câmara de combustão. Entre as esferas de alumina e a parede do tubo há uma camada de isolamento de fibra cerâmica *Kaowool* interposta. Essa camada serve para evitar o contato direto das esferas com o quartzo, que pode ser tanto fonte de perdas de calor como esforço mecânico, podendo causar danos ao tubo de quartzo no caso de haver dilatação térmica do meio poroso. Em ambas as extremidades do reator existem dois flanges de alumínio que retêm o meio poroso dentro do tubo.

A mistura ar-combustível entra no reator pela parte inferior do tubo. Há dois trocadores de calor, inseridos nas extremidades da matriz porosa os quais são formados por tubos espirais de cobre e de aço inox, por onde passa água destilada/desmineralizada com $\text{pH} = 7$ como fluido circulante. Esses trocadores atuam como barreira térmica para propagação da frente de chama, evitando que se mova continuamente no mesmo sentido do fluxo de gases (“downstream”) até atingir o flange da extremidade a jusante, ou em sentido contrário ao escoamento dos

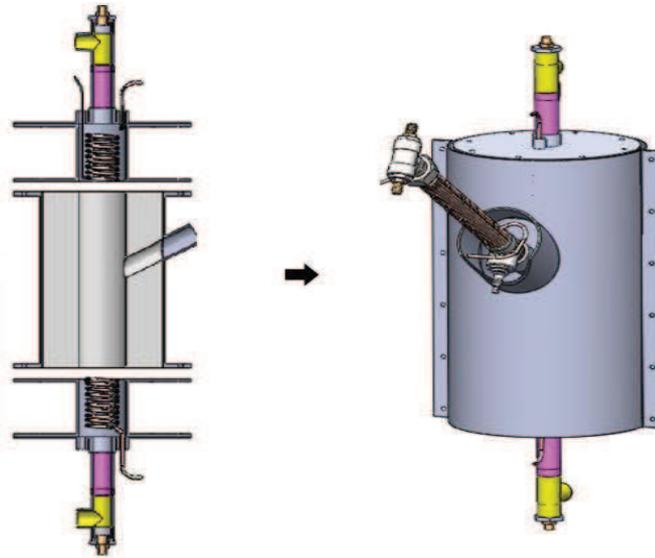
gases (“upstream”), evitando que a frente atinja o flange instalado na extremidade a montante.

O processo de ignição da mistura ar-combustível normalmente adotado na combustão de filtração é realizado por diferentes métodos, destacando-se: i) a inserção de uma vela de ignição no meio poroso, o que impõe a necessidade de existir um meio com porosidade maior, na região da vela; ii) a existência de uma chama-piloto continuamente acesa para atender a demanda operacional; e iii) um fio resistivo envolvendo o meio poroso totalmente para aquecê-lo totalmente até a temperatura de detonação do combustível. Este último é o método menos intrusivo no processo, porque não altera as propriedades do meio poroso, entretanto, é um tanto quanto lento e relativamente oneroso, pelo consumo de energia devido ao aquecimento por efeito joule, que é necessário atingir temperatura de 1200 K, para o caso do metano.

A forma de pré-aquecimento do meio poroso para ignição da mistura ar-combustível e manutenção da frente de chama é muito importante, podendo acarretar diferentes resultados durante o processo, como estabilidade da reação, emissões e extração de calor. Isto é, dependendo da forma em que o meio poroso é aquecido, haverá consequências nos resultados do processo de combustão. Uma das opções, realizadas neste experimento para o aquecimento do meio poroso, foi providenciar uma abertura no meio do corpo do reator para que pudesse ser acoplado um lança-chamas para dentro do meio poroso, como descrito no item “ii” anteriormente. Este método é iniciado com gás natural como combustível e possui um sistema eletrônico para gerar uma pequena fagulha para que acenda o fogo direcionado ao núcleo do reator.

A Figura 11 mostra o desenho esquemático da montagem do queimador incluindo o sistema de ignição lança-chama, o que é encaixado na lateral do corpo do queimador. Na imagem à esquerda dessa figura, vê-se apenas o corpo do queimador em corte transversal, além dos trocadores de calor fixados nos flanges das extremidades (superior e inferior). Na imagem à direita, é mostrado o queimador poroso externamente, apresentando ele completo já com o sistema de ignição lança-chamas instalado.

Figura 11 — Desenho esquemático do queimador poroso de fluxo unidirecional com sistema de ignição lança-chama



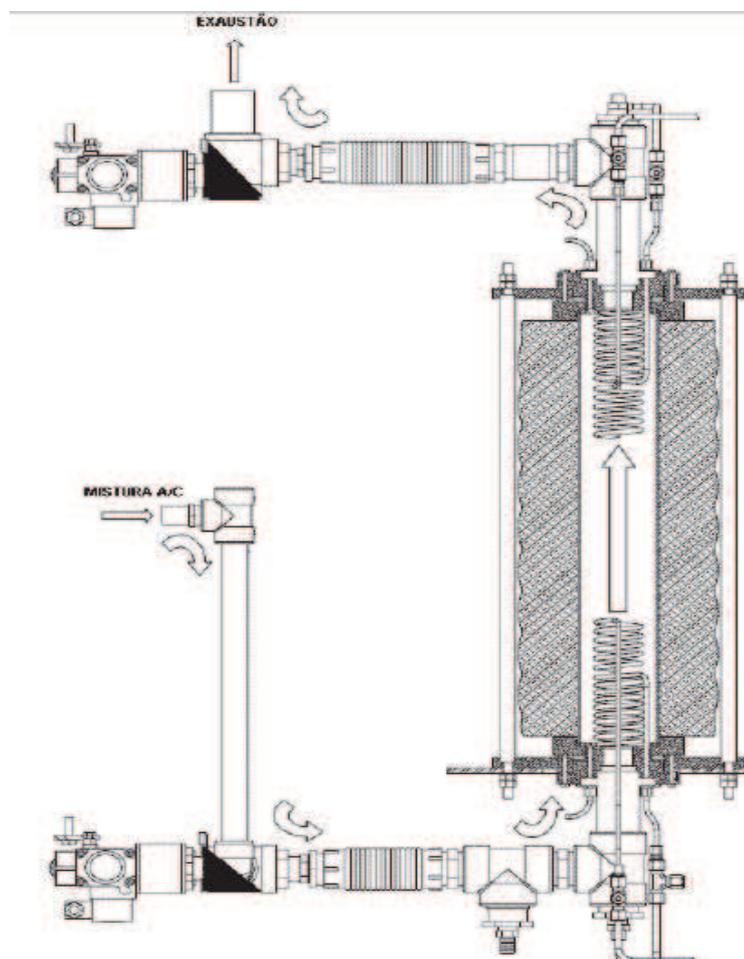
Fonte:Autor

A tubulação dos trocadores de calor foi conectada de modo que o sistema fosse único para os dois trocadores, ou seja, eles foram interligados de modo em que a água passa primeiro pelo trocador inferior para aproveitar o calor do meio poroso, com isso, a água é um pouco aquecida devido a transferência de calor por condução e ao sair do mesmo, vai imediatamente para o trocador superior, onde já pré-aquecida recebe o calor tanto do meio poroso como dos gases de exaustão. A vazão de água nos trocadores foi estabelecida e fixada em 1 L/min.

O outro protótipo desenvolvido para realização dos experimentos foi a caldeira de meio poroso de fluxo recíproco, no qual o fluxo alternativo foi desativado para que assim fosse realizado experimentos apenas com fluxo unidirecional e fosse possível realizar uma comparação com o queimador poroso. A caldeira é basicamente o mesmo projeto do queimador, diferenciando pelo fato do aquecimento do meio poroso ser realizado através de um fio resistivo que envolve um cilindro de quartzo onde estão armazenadas as esferas que compõem a matriz porosa. Nesse caso, não há nenhuma abertura ao longo das paredes da caldeira, estando completamente vedada, onde o aquecimento da matriz porosa é levado até a temperatura mínima de 1200 K, através do aquecimento do fio resistivo de uma liga de Cromo-Alumínio de aproximadamente 2 mm de diâmetro, o qual fica enrolado em volta do tubo de quartzo, em forma espiral. O esquema da caldeira montada é representado pela Figura 12.

O sistema de suprimento de água para os trocadores de calor desse protótipo consiste de válvulas de regulagem de pressão, rotômetros, uma bomba de diafragma, um desbolhador e um condensador. A água é suprida separadamente para as duas extremidades do reator; superior e inferior, com vazões independentes, podendo ser variadas antes ou durante o processo. O sistema de gases está composto pelo sistema de tubulação de admissão de gás e ar, e pelo de exaustão. A tubulação de entrada está ligada aos cilindros de gás de composições conhecidas citadas no item 5.1.2, nas Tabelas 1, 2 e 3, na qual contém o biogás com diferentes concentrações de CO_2 , gás natural e biogás com H_2S 5%. Antes de entrar no reator, a linha de gás combustível é conectada com a linha de ar comprimido a uma distância mínima de 500 mm para haver tempo suficiente para uma homogeneização da mistura ar-combustível. A Figura 12 mostra esquematicamente o funcionamento do sistema de admissão do combustível e da exaustão dos produtos. Dessa forma, o sentido do escoamento é de baixo para cima.

Figura 12 — Desenho da caldeira de meio poroso em corte longitudinal



5.1.2. Combustíveis de ensaio de laboratório

Os experimentos foram realizados com três diferentes tipos de gás combustível, a fim de obter resultados comparativos entre si, são eles: biogás ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), preparado em laboratório, biogás contendo elevadas concentrações de H_2S e CO_2 , com certificação de qualidade e, por fim, o GNV (gás natural veicular), usado também como gás-suporte para sustentação do processo de combustão, na mudança de um combustível para outro, com vistas no custo operacional. A amostra de gás natural veicular foi obtida através de postos de gasolina, sendo armazenada em um cilindro com volume de, aproximadamente, $0,05 \text{ m}^3$ até uma pressão manométrica de 200 bar. Sua composição em porcentagem molar é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 — Composição do gás natural veicular

Componentes	(%)
Metano	91,158
Dióxido de carbono	1,381
Nitrogênio	3,308
Etano	3,926
Propano	0,094
Isobutano	0,084
Butano	0,041
Isopentano	0,008

Fonte: Camelo (2012)

Em outro cilindro, utilizado para o armazenamento das amostras de biogás, várias composições diferentes do biogás foram preparadas e armazenadas, em procedimento sequencial de teste. Portanto, foi adicionado neste cilindro, conectado diretamente com o reator pela linha de alimentação de combustível, uma mistura de cada vez com as diferentes especificações. Foram determinados quatro valores diferentes de composição de biogás a serem preparados com a mistura $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, isto é, componentes predominantes do biogás. A Tabela 2 mostra as especificações de cada amostra de gás utilizada nos experimentos.

Tabela 2 — Composições das misturas de biogás simulado (CH₄ + CO₂)

BETA 1		BETA 2		BETA 3		BETA 4	
Componente	(%)	Componente	(%)	Componente	(%)	Componente	(%)
Metano	85	Metano	70	Metano	55	Metano	45
CO ₂	15	CO ₂	30	CO ₂	45	CO ₂	55

Fonte: Autor

Um terceiro cilindro, contendo o gás com especificação certificada, foi utilizado nos ensaios principais dessa pesquisa, servindo inclusive como gás-padrão (CH₄+CO₂+H₂S), obtida através da empresa White Martins S/A. A Tabela 3 mostra a composição dessa mistura pronta.

Tabela 3 — Composição da mistura CH₄+CO₂+H₂S

Componentes	(%)
Metano	45
Dióxido de carbono	50
Sulfeto de Hidrogênio	5

Fonte: Autor

Uma bomba de vácuo apropriada foi conectada ao cilindro de armazenamento da mistura de biogás para que, antes da realização do procedimento de enchimento, o mesmo estivesse com a pressão mais próxima da pressão nula (~70 mmHg), garantindo os valores percentuais mais próximos possível da composição requerida para o experimento neste procedimento. A quantidade de matéria final da mistura contida no cilindro foi calculada a partir da equação de Redlich-Kwong e o detalhe do procedimento está apresentado no item 5.1.3.1.

5.1.3. Instrumentos de controle

Devido ao interesse em estudar o desempenho do sistema para diferentes razões de equivalência e velocidades de escoamento, é essencial poder controlar a vazão dos gases de entrada. A taxa de vazão dos gases combustíveis é medida e controlada com o auxílio de três rotâmetros, dois desses rotâmetros com escala de 0 a 5 SCFH, que corresponde 0 a 2,36 L/min e um com escala de 0 a 1 L/min. A vazão do ar é medida e controlada com o auxílio de dois rotâmetros, com escala de 0 a 50 SCFH. A montante dos rotâmetros é conectada com a linha central de ar comprimido seco. O combustível se mistura ao escoamento de ar antes da entrada do sistema. Uma tubulação relativamente comprida, juntamente com uma alta velocidade dos gases, garante uma boa mistura.

Mapeamento de temperatura no interior do queimador

A temperatura da câmara de combustão é medida através de 8 termopares tipo “S”, de liga Platina/Platina-Ródio 10%, de 0,08 mm de diâmetro na junta. Essa junta soldada gera um potencial elétrico, o qual é função da temperatura da junção conhecida. Um tubo cerâmico de 8 mm de diâmetro que possui 8 furos axiais aloja esses termopares, esses furos são arranados de forma que as 8 partes estejam separadas uniformemente, conforme a Figura 13.

Figura 13 — Tubo cerâmico de 8 mm de diâmetro



Fonte: Autor

O tubo atravessa todo o comprimento do reator. Na parte de cima do queimador, os fios dos termopares estão cuidadosamente separados em um suporte

e conectados ao polo positivo do conector de padrão tipo “S”. A temperatura de exaustão dos gases é medida por dois termopares tipo “K” de liga Cromel-Alumel, contendo uma ponta fina, com diâmetro de 0,5 mm, que permite uma resposta mais rápida. Os dois termopares são colocados nas tubulações de entrada e saída a uma distância pequena em relação à extremidade do reator por meio de uma conexão roscada e vedada com anilha de teflon. Para medir as temperaturas da água, propriedades importantes também para o cálculo da eficiência de extração, foram utilizados termopares tipo “J” de liga ferro - Constantan. A configuração dos termopares na caldeira é muito similar a usada no queimador.

Medição das emissões de NO_x

Para a medição do nível de emissão de NO_x é utilizado o analisador 4000 VM da Signal Instruments, baseado em um método no qual há a reação entre ozônio e óxido nítrico gerando oxigênio e dióxido de nitrogênio.



Cerca de 10% do dióxido de nitrogênio produzido está em um estado excitado, e na transição deste estado ao normal, como as moléculas perdem energia, dá origem a emissão de um fóton, que tem um comprimento de onda variando entre 0,6 e 0,3 micrômetros:



A intensidade desta emissão é proporcional ao fluxo de massa de monóxido de nitrogênio na câmara de reação, e a emissão é medida por meio de um tubo fotomultiplicador e de componentes eletrônicos associados. Somente uma quantidade muito pequena das moléculas de dióxido de nitrogênio em estado excitado perde energia por emissão, pois a maior parte da perda de energia é causada pela colisão com outras moléculas.

O número de colisões por segundo varia diretamente com a pressão, e a manutenção da baixa pressão favorece a perda de energia por emissão de luz. É por esta razão, que o modelo 4000VM opera em baixa pressão, a fim de maximizar

a saída de luz a partir da reação quimiluminescência. Assim, há a minimização da interferência de outros gases que desativam o dióxido de nitrogênio.

O processo de desativação é conhecido como apagamento e o dióxido de carbono e o vapor de água podem inibir a reação produzindo erros. No modelo 4000VM esse efeito é reduzido para níveis insignificantes. Já as emissões de H₂S são monitoradas pelo detector de H₂S da Dräger, que é um monitor portátil de gás projetado para controlar continuamente as concentrações de gases. Alarmes sonoros e visuais são ativados para o usuário quando níveis elevados de gases tóxicos são detectados. O instrumento é normalmente fornecido com dois sensores de gás, para a detecção de metano (em percentagem volumétrica) e sulfeto de hidrogênio (em ppm).

Análise cromatográfica das amostras

O cromatógrafo usado para análise da quantidade molar de CH₄ e CO₂, para confirmar o percentual da amostra de gás preparada, contida no cilindro de armazenamento, foi o Simple Chrom, concedido pelo laboratório Langmuir de Físico-Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará. Este cromatógrafo é dotado de um detector de condutividade térmica, duas colunas empacotadas, Porapak-Q e Peneira Molecular-5M. O gás de arraste utilizado para as análises foi o Argônio, com uma vazão de 23 mL/min. As temperaturas do detector e da coluna foram, respectivamente, 383 K e 315 K, no momento da injeção da amostra, que se encontrava a temperatura ambiente.

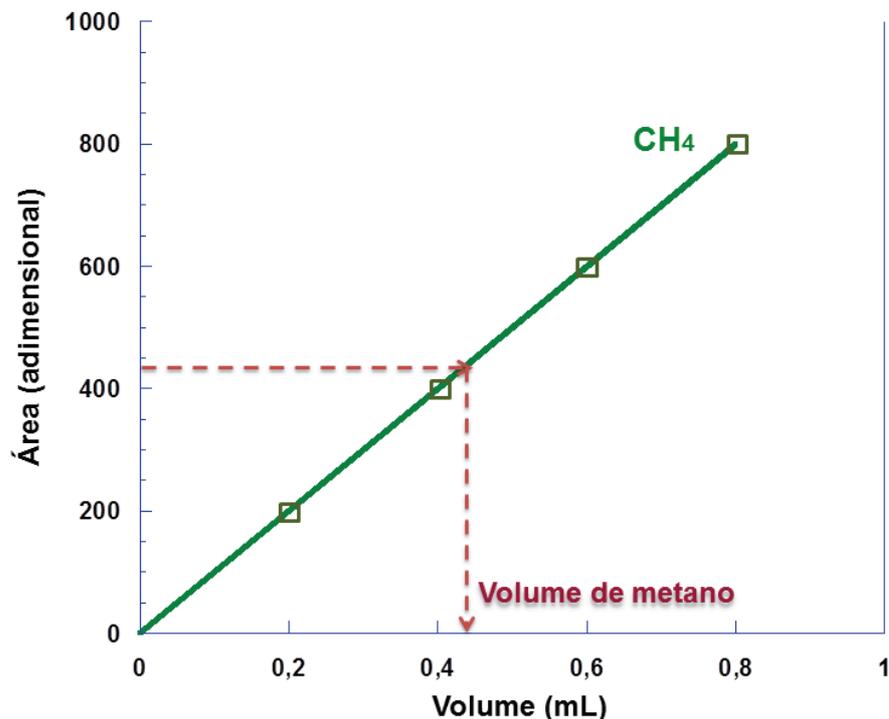
O modo de injeção da amostra é realizado através de uma seringa de volume máximo de 0,8 mL, com variação de escala de 0,1 mL. Portanto, o volume da amostra de biogás inserido no GC é conhecido. O processo do cálculo da fração molar de CH₄ e CO₂ na amostra é realizado através da equação da curva de calibração (equação da reta) para os dois gases puros.

A Figura 14 mostra como foi plotado o gráfico da curva de calibração para o metano injetando no GC várias quantidades do gás puro com volumes diferentes, cada uma dessas injeções de volume diferente corresponde a um valor adimensional de área, apresentada no software do GC, os volumes utilizados foram:

0,2, 0,4, 0,6, e 0,8 mL. O mesmo procedimento foi realizado com o CO_2 onde foi plotada outra curva de calibração. A curva de calibração dos componentes apresentou um comportamento praticamente linear, onde o eixo x representa a quantidade, em volume (mL), inserida de gás no GC e o eixo y representa o valor da área, adimensional.

Ao injetar a amostra de volume conhecido de biogás no GC, o analisador acusa claramente duas grandes áreas de concentração diferente, a de metano e a dióxido de carbono, o valor das áreas de cada um dos componentes é comparado ao valor das áreas da curva de calibração para saber a quantidade aproximada do volume de CH_4 e CO_2 , como mostra a Figura 14, ilustrando como determinar o volume de metano na amostra.

Figura 14 — Gráfico ilustrativo da curva de calibração do metano puro



Fonte: Autor

O valor da área, de unidade adimensional, apresentado no software do GC para o volume de metano contido na amostra de biogás é representada pela linha vermelha horizontal na Figura 14, apenas de forma ilustrativa. Foi traçada uma reta até a curva de calibração do metano e então foi determinado o volume de metano na amostra de biogás.

Sendo o volume de amostra adicionado conhecido, 0,4 mL de biogás, e determinando o volume de metano nessa amostra de acordo com o gráfico, é possível calcular a composição molar do metano na amostra de acordo com a equação de estado do gás ideal, para pressão atmosférica e temperatura ambiente:

$$PV = nRT \quad (4)$$

Tendo os valores de pressão e temperatura, e obtido o valor do volume em mL a partir do gráfico da curva de calibração, de acordo com a Figura 14, foi determinado a quantidade de matéria (mol) de metano na amostra de biogás. A porcentagem molar do CH₄ no biogás foi determinada como:

$$x_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + n_{CO_2}} \quad (5)$$

Esse mesmo procedimento e cálculo para determinar a quantidade de metano foram realizados para determinar a porcentagem de CO₂ na amostra de biogás.

5.1.4. Instalação de monitoramento e teste

5.1.4.1. Preparação das amostras de biogás simulado

A partir do vácuo

Cada uma das diferentes misturas de CH₄+CO₂ foi preparada por vez, todas armazenadas em um único cilindro de volume 0,054 m³ na temperatura ambiente até uma pressão manométrica de 8,7 bar, pressão máxima suportada pela válvula reguladora de pressão, a partir de um cilindro contendo metano 99,95% e outro contendo CO₂ 99,99%.

As pressões parciais e finais da mistura no cilindro foram calculadas de acordo com as equações de Redlich - Kwong e van der Waals, para que fosse atingido o percentual desejado de cada mistura. A pressão manométrica final requerida no cilindro da mistura foi de 8,7 bar, a porcentagem de CH₄ e CO₂ também é definido de acordo com a composição requerida para a preparação da amostra, como indicada na Tabela 2.

A Tabela 4 mostra os valores das constantes a e b para a equação de Redlich - Kwong para componentes puros. Porém, para o cálculo da pressão da mistura por essa equação, é necessário fazer um cálculo para obter os valores das constantes a e b para mistura requerida, como mostra as equações 6 e 7.

Tabela 4 — Valores das constantes para componente puro

Constantes de Redlich-Kwong		
Componentes	a [bar(m ³ /kmol) ²]	b [m ³ /kmol]
Metano	32,11	0,02965
Dióxido de Carbono	64,43	0,02963

Fonte: Moran (7th ed.)

Cálculo para valor de 'a' da mistura

$$a = [(x a_{CH_4}^{0,5}) + (y a_{CO_2}^{0,5})]^2 \quad (6)$$

Cálculo para valor de 'b' da mistura

$$b = x b_{CH_4} + y b_{CO_2} \quad (7)$$

Onde x e y são as frações molares de CH₄ e CO₂.

A temperatura é a ambiente, considerada 300 K para a realização dos cálculos. Com esses valores conhecidos, o volume molar da mistura foi calculado para que se possa ter conhecimento da quantidade de matéria de cada componente dentro do cilindro.

$$P = \frac{(RT)}{(\bar{V}-b)} - \frac{a}{[\bar{V}(\bar{V}+b) T^{0,5}]} \quad (8)$$

Portanto, com todas as propriedades citadas acima, a quantidade de matéria de CH₄ e CO₂ no cilindro passa a ser conhecida. Para o primeiro teste foi realizada a mistura BETA 1 (85% de CH₄ e 15% de CO₂). O volume molar calculado foi de 2,5068 m³/kmol. Logo, a quantidade de matéria total da mistura contida no cilindro calculada de acordo com a equação a seguir foi de 2,29E-2 kmol:

$$n = \frac{V}{\bar{V}} \quad (9)$$

Portanto, a quantidade de metano e dióxido de carbono nessa mistura é de $0,85 \times 2,29 \times 10^{-2}$ kmol e $0,15 \times 2,29 \times 10^{-2}$ kmol, respectivamente.

Antes do processo de enchimento foi feito o vácuo no cilindro de amostra com uma bomba de vácuo apropriada e um vacuômetro para garantir o mínimo de pressão no cilindro antes de iniciar o processo, alcançou-se uma pressão de, aproximadamente, 70 mmHg (0,09 bar). Calculou-se a pressão exercida somente pela quantidade de CO₂ conhecida no volume do cilindro, usando a equação de Redlich-Kwong e adicionou CO₂ até a pressão calculada. Em seguida, completou-se o cilindro com CH₄ até a pressão manométrica ter alcançado um valor de 8,7 bar, pressão manométrica final. Todo o processo de enchimento foi acompanhado por um manômetro.

Preparação com gás residual armazenado

O procedimento realizado difere um pouco do anterior. Após a realização do primeiro teste com o gás de composição 15% de CO₂ e 85% de metano, não foi utilizado todo o gás, permaneceu no cilindro uma pressão de 2 bar deste biogás. A partir dessa condição inicial calculou-se a quantidade de matéria existente no cilindro pela equação de Redlich-Kwong para pressão total de 2 bar.

Foi realizado o cálculo a partir da condição final requerida; para o BETA 2, com composição de CO₂ 30% e CH₄ 70%, calculou-se novamente o volume molar da mistura nessa nova composição e, com isso, a quantidade de matéria contida dentro do cilindro para uma pressão de 8,7 bar, de acordo com as equações 8 e 9. A Tabela 5 mostra os valores de mol inicial, intermediário e final de CH₄ e CO₂.

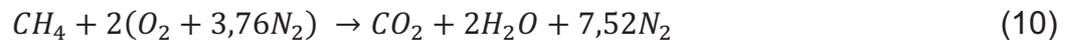
Tabela 5 — Quantidades de matéria de CH₄ e CO₂ no cilindro de amostra

	mol inicial		mol intermediário		mol final	
CH ₄ - 85%	9,687 mol		CH ₄ - 58,5%	9,687 mol	CH ₄ - 70%	16,02 mol
CO ₂ - 15%	1,709 mol		CO ₂ - 41,5%	6,869 mol	CO ₂ - 30%	6,869 mol

Iniciou-se o processo adicionando CO₂. Porém, antes de adicionar o CO₂, mais um cálculo foi realizado para uma nova pressão, denominada de pressão intermediária, pois a quantidade de matéria de CO₂ é igual a quantidade final e a quantidade de CH₄ é igual a quantidade de matéria inicial, de acordo com a Tabela 5. Com essa quantidade de matéria intermediária conhecida e a composição da mistura, calculou-se a pressão intermediária. Foi então adicionado CO₂ até essa pressão intermediária conhecida e em seguida completou-se o cilindro com CH₄ até a pressão final de 8,7 bar. Assim, o gás armazenado teve a composição final correspondente ao BETA 2, de acordo com a Tabela 2, com 70% de CH₄ e 30% de CO₂. Cálculos análogos foram realizados para o enchimento do cilindro com $\beta = 3$, 45% de CO₂ e 55% de metano e $\beta = 4$, com 55% de CO₂ e 45% de metano.

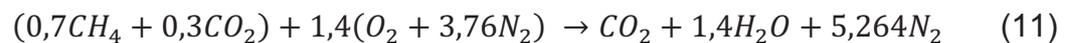
5.1.4.2. Cálculo da vazão de combustível e ar requerida

De acordo com a reação estequiométrica de combustão completa do metano puro, para 1 mol de metano, tem-se:



Portanto, sabe-se que para cada 1 mol de metano deverá haver 2 mol de ar.

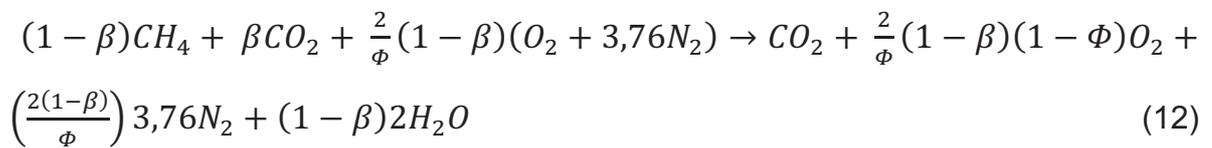
No caso em que o combustível seja o biogás, com uma variedade de composição de CO₂ e CH₄, o balanço da equação deverá ser efetuado. Segue o exemplo do BETA 2, para 30% de CO₂. Tomando como base 1 mol de combustível, reação estequiométrica teórica, tem-se:



Nota-se que a quantidade de ar diminui proporcionalmente com a quantidade de metano, devido a esse mesmo ser o único combustível do composto CH₄+CO₂. Portanto, se diminui a quantidade de combustível necessariamente há de diminuir a quantidade de O₂ para que a reação permaneça estequiométrica e não exista nenhuma quantidade de O₂ e CH₄ nos produtos da reação.

A razão ar-combustível teórica para o metano será sempre igual a 9,52, independente da composição da mistura CH₄ + CO₂. A razão ar-combustível real é

calculada dependendo do ϕ utilizado na reação, como mostrado na Equação 12, essa equação mostra como calcular os coeficientes estequiométricos de acordo com a variação de ϕ ou BETA.



A razão será igual para uma vazão muito alta ou muito baixa de ar-combustível. Portanto, devido a alguns limites de operação e de estrutura física, foi determinada uma velocidade fixa de escoamento de gases de valor igual a 0,2 m/s. A escolha dessa velocidade de escoamento será discutida posteriormente.

Com os valores de velocidade de escoamento e área do reator fixados, restou determinar a vazão volumétrica.

$$vazão\ volum. = área \times velocidade\ de\ escoamento \quad (13)$$

Portanto a vazão volumétrica necessária para o teste com velocidade de escoamento igual a 0,2 m/s é 7,693E-4 m³/s.

Logo, a soma das vazões de ar e combustível na entrada do reator sempre é de 7,693E-4 m³/s ou muito próximo.

Foi determinada a vazão volumétrica de ar, usando a equação de estado para gás ideal. A pressão utilizada foi a atmosférica e a temperatura ambiente. Lembrando que, de acordo com a variação do ϕ , a vazão de metano e dióxido de carbono muda.

O cálculo da vazão real de biogás e ar é baseado na Equação 12, onde β é o percentual de CO₂ no biogás e o Φ a razão de equivalência desejada para a realização do teste. Determinado esses valores e balanceando a equação acima, a quantidade de matéria teórica de CH₄, CO₂ e ar necessária para a reação é conhecida. Com isso, calcula-se a razão ar-combustível teórica. Logo, a razão ar-combustível real é determinada pela equação:

$$\left(\frac{F}{A}\right)_{real} = \Phi \cdot \left(\frac{F}{A}\right)_{teórico} \quad (14)$$

Onde 'F' é a vazão de combustível e 'A' a vazão de ar. Conhecida a razão ar-combustível real, o cálculo para a vazão volumétrica de ar é realizado usando a equação do gás ideal.

$$PV = \dot{n}RT \quad (15)$$

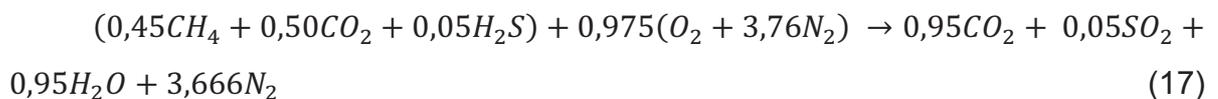
Sabendo-se o valor da razão ar-combustível real calculada na Equação 14 e com os valores fixos de pressão absoluta e temperatura, a vazão volumétrica de ar é facilmente calculada, denominada como 'A' restando assim apenas o cálculo para determinação da vazão volumétrica do metano, denominada 'F' como segue abaixo:

$$F = \left(\frac{A}{\text{razão ar|combustível}_{real}} \right) \quad (16)$$

Vale salientar que a soma das vazões $F + A$ equivale ao valor da vazão volumétrica calculada na Equação 13. Uma planilha de cálculo foi utilizada para aumentar a precisão dos cálculos de vazões.

Para o biogás contendo H₂S

Assim como a equação da combustão do metano com ar foi considerada elementar, também foi considerada elementar a reação com biogás contendo H₂S, como segue abaixo:



Para razões menores ou iguais à estequiométrica, o H₂S reage com oxigênio formando SO₂, para razões maiores que um, a formação de S_{2(s)} é favorecida. Neste caso, razões maiores que um não é interessante, pois o queimador poroso opera com combustíveis de baixas concentrações. Então, a equação 17 foi utilizada para realização dos cálculos de vazões. Os cálculos de vazão deste gás sulfurado são análogos aos cálculos utilizados para o gás com altas concentrações de CO₂.

5.2. Procedimento de operação

Primeiramente o meio poroso do queimador é aquecido com auxílio de um lança-chamas situado no meio do reator, o combustível usado para o funcionamento do lança-chamas é o gás natural veicular. No caso da caldeira, o aquecimento é feito pelo fio resistivo ligado a uma fonte de energia elétrica.

No procedimento de aquecimento do queimador poroso foi configurada uma vazão de ar-combustível igual a razão estequiométrica, para garantir um rápido aquecimento do meio. O objetivo desse procedimento é aquecer as esferas de alumina situadas dentro do reator e armazenar calor nas mesmas para o funcionamento da combustão em meios porosos.

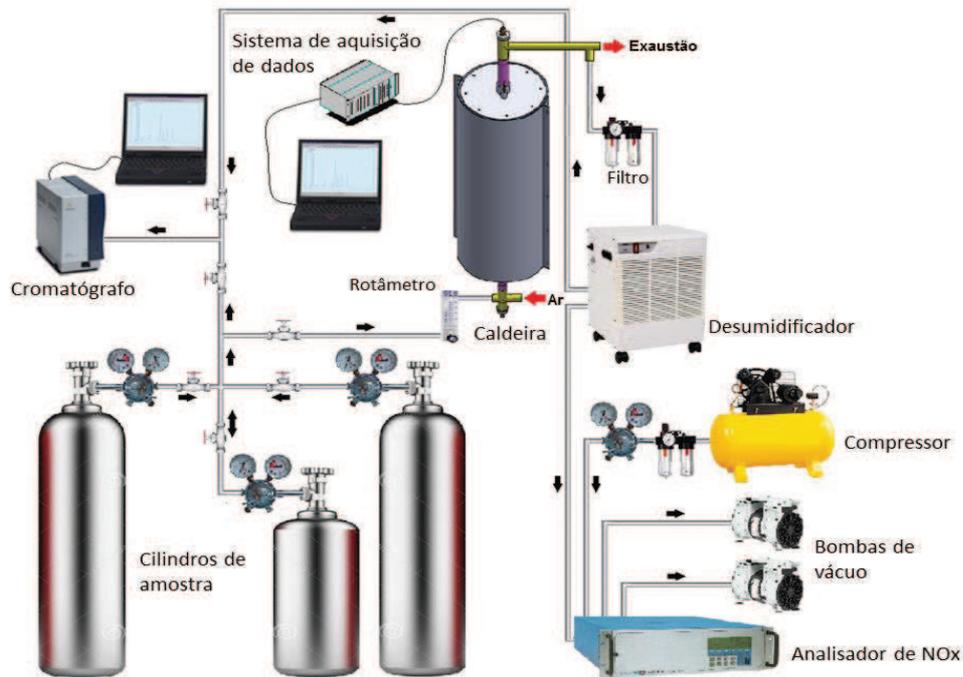
Quando o pico de temperatura alcança os 1200 K o lança-chamas é desligado e abre-se a válvula de entrada de biogás no reator para que os gases entrem a partir da extremidade inferior. Regulou-se a vazão de água no trocador de calor para 1L/min. Devido às limitações dos equipamentos de medição de fluxo, as vazões de combustível e ar são controladas manualmente pelos rotâmetros no intuito de manter a razão de equivalência correta, sem sofrer variação.

O que difere do procedimento utilizando o queimador do procedimento utilizando a caldeira é somente a forma de aquecimento do meio e o sistema de extração de calor dos trocadores. Todo o resto do procedimento é similar. A Figura 15 mostra o esquema do sistema de operação do reator e instrumentos para análise dos resultados.

Os dados de temperatura foram coletados com o auxílio do computador instalado no laboratório, utilizando um software (*National Instruments LabView 8.20*) que está conectado com os termopares através de um condicionador de sinais, no qual consegue informar a temperatura da água, de exaustão e esboçar o perfil de temperatura, de acordo com o tempo, dentro da câmara de combustão, com oito pontos separados uniformemente ao longo de toda parte interna do reator. Dependendo da razão de equivalência, composição do gás e velocidade de escoamento esse perfil varia bastante.

Os dados de emissão de NO_x e temperatura de exaustão foram coletados a partir do momento em que a frente de chama estava aparentemente estabilizada, com velocidade praticamente igual a zero e sem apresentar mudança de perfil de temperatura.

Figura 15 — Desenho esquemático da instalação dos equipamentos e instrumentos de controle e verificação do processo de queima do biogás



Fonte: Autor

Todos esses procedimentos foram repetidos diversas vezes para cada beta e razão de equivalência diferente, regulando manualmente os rotômetros.

6. ASPECTOS TERMODINÂMICOS

6.1. Balanço de energia

O queimador usado neste estudo recebe alimentação da mistura ar/combustível e libera gases de combustão. Assim, considera-se o volume de controle para sistema aberto para realização dos cálculos termodinâmicos. De acordo com Smith et. al., da Primeira Lei da Termodinâmica o balanço de energia segue como:

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = -\Delta \left[\left(H + \frac{u^2}{2} + gz \right) m \right] + \dot{Q} + \dot{W} \quad (18)$$

A energia potencial e cinética podem ser desprezadas do processo por não interferirem significativamente. Potência ou trabalho também pode ser desprezado da reação por não haver nenhum tipo de trabalho mecânico de eixo que gere potência. Admitiu-se que o queimador estava em regime permanente para o caso do cálculo de extração. Contudo, a equação 16 se resume a:

$$\dot{m}(\Delta H) = \dot{Q} \quad (19)$$

A mistura ar-combustível entra no reator a uma temperatura ambiente, aproximadamente 300 K. Devido a frente de chama está localizada no centro da câmara ou próxima do centro, dependendo das propriedades usadas no experimento, a transferência de calor no trocador superior ocorre majoritariamente por convecção dos gases quentes da combustão que seguem para a saída do reator por essa extremidade, a transferência de calor que ocorre no trocador inferior é por radiação e condução por estar em contato com as esferas, assim como o trocador superior. Porém, há também uma transferência de calor por convecção dos gases de entrada por estarem frio, à temperatura ambiente. Como a transferência de calor no trocador inferior não é tão significativa quanto a transferência no trocador superior, devido o escoamento ser unidirecional, o sistema de resfriamento foi instalado no queimador de forma que a água que passa pelos dois trocadores por linhas separadas. A equação 20 demonstra a equação da transferência de calor da água nos trocadores é:

$$\dot{Q}_{hx} = \dot{m} c_p (\Delta T) \quad (20)$$

Como não se pode garantir o isolamento total da câmara de combustão, sem que haja nenhuma troca de calor para o ambiente, foi determinada uma taxa de transferência de calor através das paredes do reator, perda de calor para o ambiente. A equação 21 demonstra a taxa de transferência de calor pelas paredes.

$$\dot{Q}_w = \int_0^x \dot{Q} dx \quad (21)$$

Para o cálculo da taxa de calor nos gases de exaustão é considerado que todo o combustível é queimado e formam-se apenas os produtos CO₂ e H₂O, de acordo com a equação 11. Com a temperatura determinada pelo termopar situado

na saída do queimador é possível determinar a entalpia dos produtos de acordo com as outras propriedades conhecidas como a quantidade de matéria.

$$\dot{Q} = (\dot{n}_i \bar{H}_i)_{produtos} \quad (22)$$

Com todas as equações, de transferência de calor possíveis no processo, conhecidas, a eficiência de extração da caldeira pode ser calculada. Para isso, é preciso conhecer apenas o valor da transferência de calor realizada nos trocadores e dividir por toda a quantidade de calor que entra na caldeira, essa quantidade de calor é determinada através da massa e do poder calorífico do combustível, como mostra a equação 23.

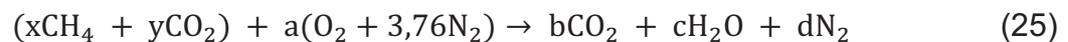
$$\dot{Q}_{ent} = (\dot{m} PCI)_{combustível} \quad (23)$$

A eficiência de extração da caldeira segue como:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{hx}}{\dot{Q}_{ent}} \quad (24)$$

6.2. Análise do processo de combustão

Para uma análise de cálculo mais “amigável” da reação de combustão, a equação 25 mostra a reação global desse processo, com razão estequiométrica e completa combustão, utilizando o biogás dotado apenas de CH₄ e CO₂.

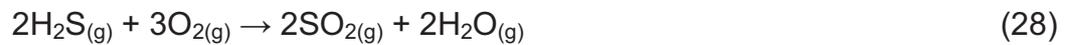


Valores de x e y dependem da composição do biogás em questão, portanto não existem valores fixos para os mesmos. Os valores para os coeficientes estequiométricos a, b, c e d, para o balanceamento correto da equação, podem ser calculados através de sistema simples. Demonstrando como seria o cálculo para o coeficiente b; usando como referência a quantidade de carbono (C) que existe nos dois lados da equação, tem-se:

$$x + y = b \quad (26)$$

Como x e y são conhecidos, o valor de b é calculado. O mesmo procedimento segue para os demais coeficientes.

Quando a composição do biogás contém, além de CO₂, sulfeto de hidrogênio, tem-se outra equação de combustão. Como visto anteriormente, Bingue et. al. (2002) mostra que a razão de equivalência na queima do H₂S, diluído em N₂, como combustível, interfere na qualidade dos produtos. Para misturas ultra rica a temperatura é relativamente mais elevada, e a reação global da queima do H₂S com oxigênio é mostrada na equação 27 (HORIKAWA et. al., 2004). Para misturas ultra pobre ou de razão de equivalência igual a um, a reação global que predominante é mostrada na equação 26.



A partir disto, é possível aproximar o cálculo para determinação da temperatura de chama adiabática para o biogás contendo CO₂ e H₂S. Para isso somam-se as equações 25 e 27 para misturas ricas ou 25 e 28 para misturas pobres ou de razão estequiométrica.

O cálculo para temperatura adiabática de chama da combustão desse gás vai depender da composição do mesmo e a quantidade de excesso de ar que será usada para a queima do mesmo. Essa quantidade de excesso de ar varia de acordo com a razão de equivalência requerida, já que estas propriedades estão correlacionadas uma a outra.

Essa razão de equivalência (ϕ) é definida por Moran et. al. sendo:

$$\phi = \frac{(F/A)_{real}}{(F/A)_{teórico}} \quad (29)$$

Em que 'F' é a quantidade (molar ou mássica) de combustível e 'A' a quantidade de ar. Com a equação 25 balanceada, o denominador da equação 29 é definido. Portanto, para saber a quantidade de excesso de ar desejada irá depender da razão de equivalência usada. Já a temperatura de chama adiabática é definida a partir da equação 6 que pode ser rearranjada como:

$$H_{prod}(T_a, P) = H_{reag}(T_0, P) \quad (30)$$

Valores de entalpia para substâncias à temperatura ambiente são tabelados e o processo de combustão em meios porosos ocorre em pressão

constante, portanto as entalpias são funções somente da temperatura e como os reagentes entram no reator com temperatura ambiente, o lado direito da equação 30 é calculado. Para se determinar a temperatura de chama adiabática é necessária uma iteração entre T_a e as entalpias dos produtos para que se igualem ao valor das entalpias dos reagentes a T_0 .

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. Considerações sobre os ensaios

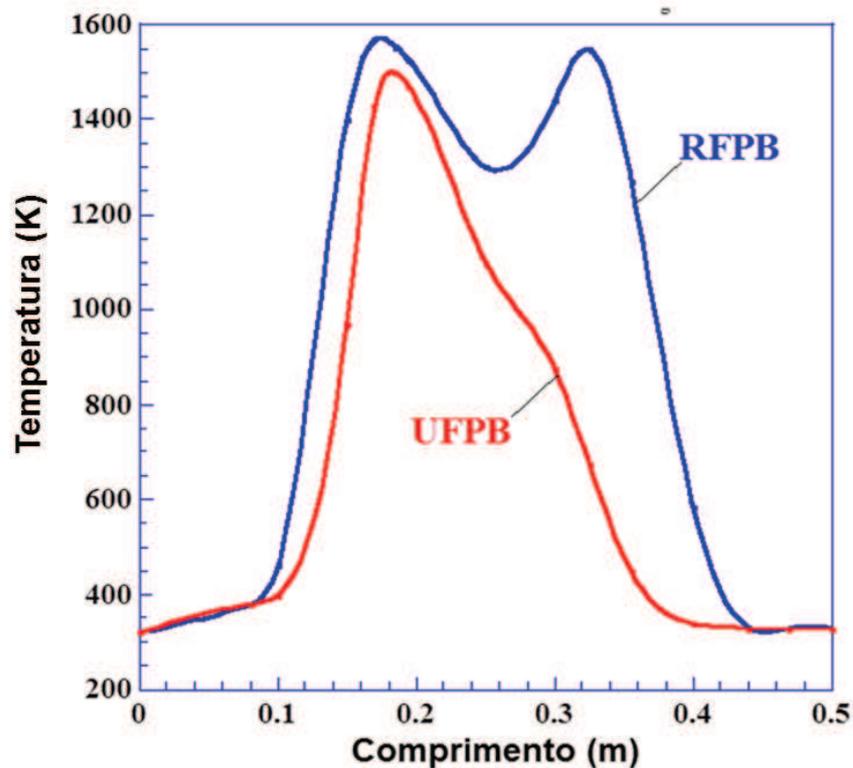
7.1.1. Ensaio com biogás de diferentes concentrações de CO₂

Os experimentos foram realizados com fluxo unidirecional para uma análise comparativa aos dados obtidos com o fluxo recíproco. Desse modo, o perfil de temperatura do primeiro caso apresentou um comportamento semelhante ao perfil de temperatura referente ao UFPB na Figura 16. Pode-se perceber que, no perfil de temperatura para fluxo recíproco, o perfil de temperatura apresenta uma forma trapezoidal, devido às constantes trocas de direção de fluxo, realizadas durante o processo. Nesta figura, no que diz respeito ao escoamento recíproco, a mistura ar-combustível está na condição próxima a da estequiometria, fazendo com que a propagação da frente de chama ocorra nos dois sentidos, sempre contrária ao escoamento, razão pela qual é configurado um perfil trapezoidal. A concavidade da curva na parte central do perfil trapezoidal é devido às perdas de calor pelas paredes do reator.

No sentido único de escoamento, a onda de combustão tende a ir para qualquer um dos sentidos, dependendo da velocidade e da razão ar-combustível usadas. Caso a mistura seja muito pobre ou muito rica, a frente de chama tende a se movimentar no sentido do fluxo, diz-se que ela é arrastada pelo escoamento, caso seja uma mistura estequiométrica ou próxima disso, a frente de chama tende a se movimentar contra o fluxo, se alimentando do combustível. Na

Figura 16, a mistura ar-combustível está próxima da condição estequiométrica, logo, a frente de chama tende a caminha em sentido contrário ao escoamento, ficando limitada pelo trocador de calor a montante.

Figura 16 — Comparativo entre os perfis de temperatura da caldeira operando em escoamentos unidirecional e recíproco

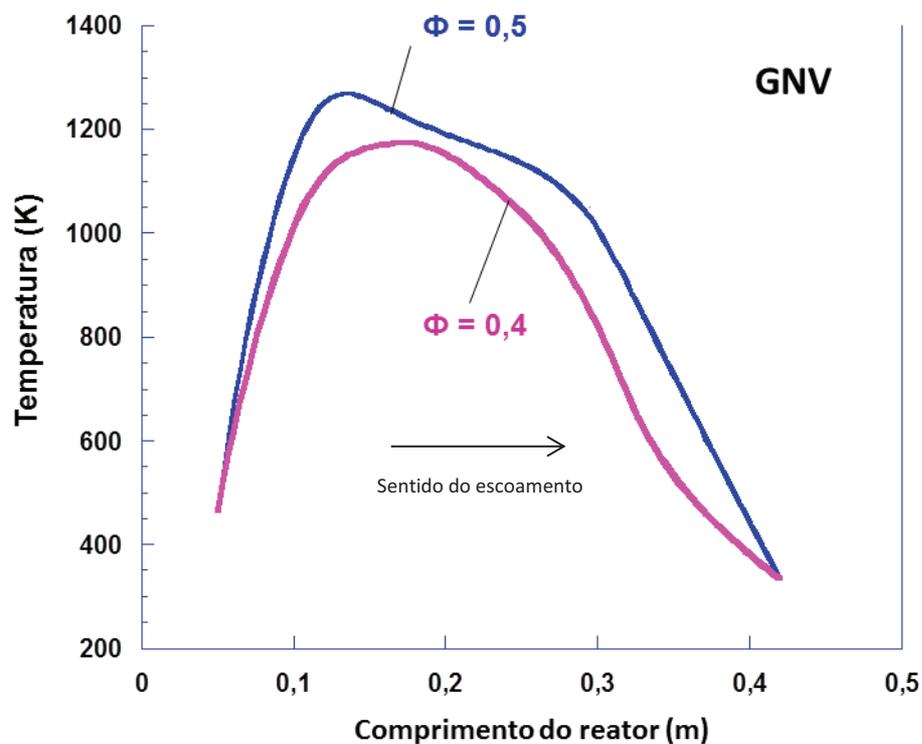


Fonte: Autor

O queimador e a caldeira de meio poroso apresentaram boa estabilidade de reação ao usar o biogás com todas as concentrações diferentes de CO_2 informadas nas Tabelas 6 e 7, com valores de Φ entre 0,4 e 1 para velocidade de escoamento de 0,2 m/s. Para razões de equivalência abaixo de 0,4 a frente de chama não suportou esta velocidade de escoamento e, assim, foi arrastada até o trocador de calor superior, resultando no seu apagamento. Com isso, foi determinado o limite de operação da caldeira de meio poroso utilizando uma razão de equivalência de 0,4, que em princípio corresponde à condição de propagação da onda de combustão parada, ou seja, a velocidade de propagação dessa onda é aproximadamente a mesma da velocidade do escoamento dos gases no interior da caldeira.

Para determinar a velocidade de escoamento foram realizados testes com GNV, no queimador poroso, operando com velocidades de 0,1 a 0,4 m/s. A Figura 17 mostra o comparativo do perfil de temperatura do GNV operando a uma velocidade de escoamento de 0,1 m/s, com $\Phi = 0,5$ e 0,4. Ao se utilizar um $v_g = 0,1$ m/s, notou-se que a velocidade da frente de chama foi muito lenta, o que dificulta a realização dos testes por precisar de um tempo excessivamente grande de experimento para obtenção de dados.

Figura 17 — Perfil de temperatura do GNV com $v_g = 0,1$ m/s

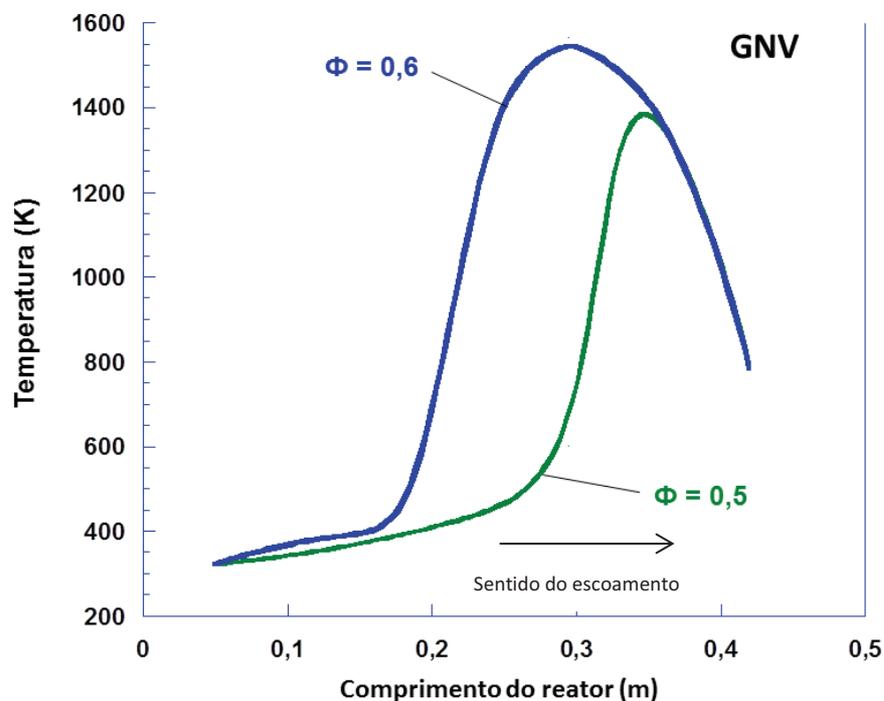


Fonte: Autor

A temperatura de combustão, no queimador poroso, para a razão de equivalência 0,4 se aproxima dos 1200 K e a frente de chama tende a se movimentar contra o escoamento, diferentemente das operações com v_g maior que 0,1, onde o escoamento faz com que a frente de chama se mova no mesmo sentido para valores de $\phi = 0,4$.

Na Figura 18, são apresentados dados obtidos, referentes ao perfil de temperatura do GNV operando com velocidade de escoamento de 0,3 m/s. Essa figura mostra um comparativo do mesmo queimador poroso operando o combustível com $\Phi = 0,5$ e 0,6. Nessa velocidade de escoamento, operando com razão de equivalência igual a 0,4, ocorre o apagamento da chama.

Figura 18 — Perfil de temperatura da combustão do GNV em queimador poroso em $v_g = 0,3$ m/s



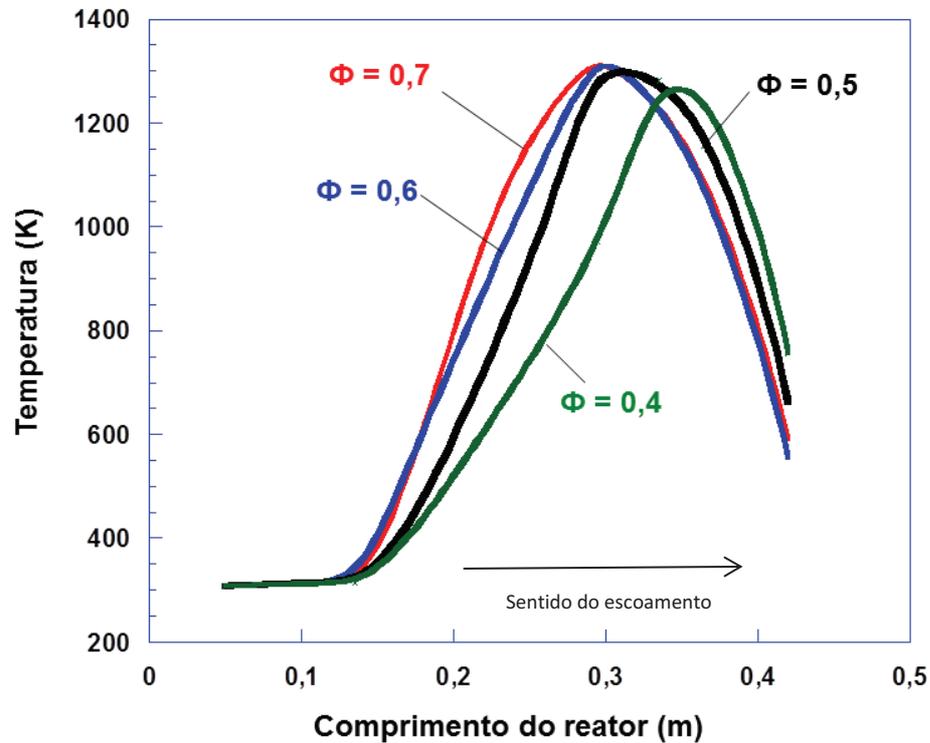
Fonte: Autor

Observa-se que com velocidade de 0,3 m/s a frente de chama não consegue se sobrepor ao escoamento e é, então, arrastada em sentido ao flange superior do queimador, mesmo operando com uma razão de 0,6. Porém, a temperatura de combustão aumenta nos dois casos, chegando a quase 1550 K com $\phi = 0,6$ e acima dos 1350 K com $\phi = 0,5$.

Quanto aos estudos com a velocidade de escoamento de 0,4 m/s, houve algumas limitações de estrutura, em termos de instrumentos e instalação para aplicação de valores de vazão apropriados, razão pela qual não estão sendo apresentados os resultados obtidos.

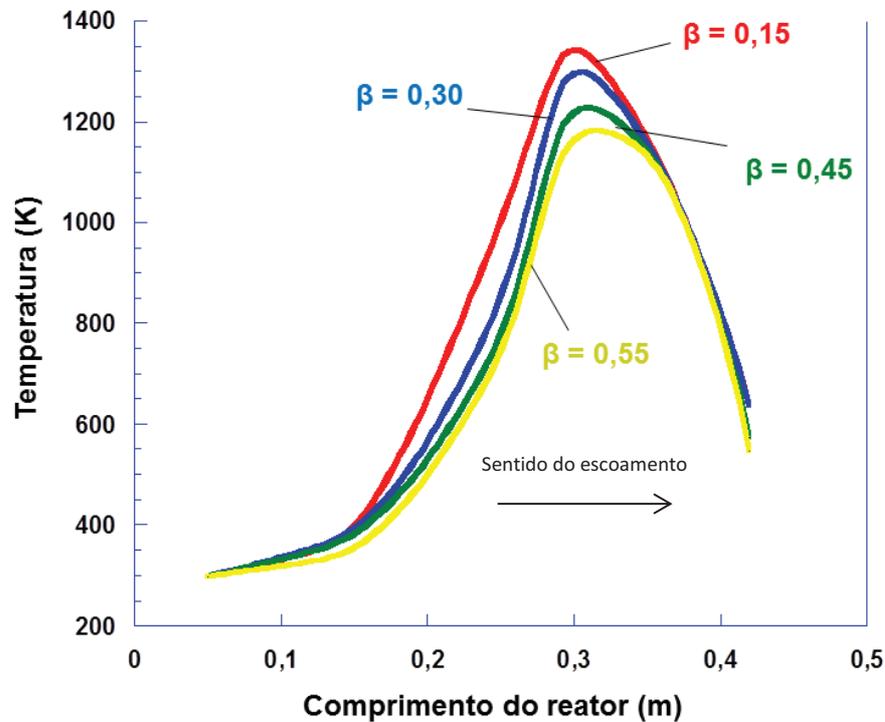
Os parâmetros escolhidos para a apresentação dos resultados dos experimentos, realizados com diferentes concentrações de CO₂ no biogás, foram para um $\beta = 0,45$. Isso implica que na mistura há uma concentração de 45% de CO₂, na velocidade de escoamento de 0,2 m/s, operando sob pressão atmosférica. Nessa condição, o elevado percentual de CO₂ resulta em um biogás de baixo poder calorífico, devido à reduzida concentração de metano. Por essa razão, a frente de chama tende a se movimentar no sentido do escoamento, em razões de equivalência baixas, como mostra a Figura 19. Especialmente com $\Phi = 0,4$, observou-se que frente foi arrastada pelo escoamento em sentido ao trocador superior, embora tenha sido apagada. Nos demais valores de razão de equivalência, nota-se que a frente de chama conseguiu se distanciar do trocador superior, movimentando-se em sentido contrário ao escoamento. Observa-se que a diferença da temperatura máxima entre as variações de Φ não é significativa, mas percebe-se também que quanto mais a mistura é enriquecida, o perfil de temperatura tende a se estender para as laterais, o que significa maior armazenamento de calor no meio poroso. Por outro lado, para misturas com razões de equivalências superiores a estequiometria, as temperaturas de combustão são mais baixas devido à falta de oxigênio para queimar o combustível existente na mistura. Assim, quanto mais próximo da estequiometria, maior é o armazenamento de energia na matriz porosa.

Figura 19 — Perfil de temperatura para $\beta = 0,45$ alterando Φ ($v_g = 0,2$ m/s)



Na Figura 20, percebe-se um comportamento de perfil diferente da figura anterior. Desta vez o resultado mostra o perfil de temperatura do biogás, no queimador poroso, com diferentes concentrações de CO_2 fixando o valor de $\Phi = 0,5$. De acordo com o gráfico, quanto menos CO_2 contem na mistura de biogás, maior seu poder calorífico, logo maior a temperatura de combustão. O biogás com $\beta = 0,55$ é o de menor poder calorífico e por isso tem a menor temperatura de combustão na câmara. O biogás de $\beta = 0,15$ tem o maior poder calorífico entre as quatro amostras e apresenta maior temperatura de combustão. Nota-se também que além do pico de temperatura aumentar, o perfil sofre uma leve alargada devido o calor adicionado tender a se armazenar no meio poroso. O valor do pico de temperatura também é resultado desse armazenamento de calor proveniente da combustão do metano. Porém, a frente de chama permanece estável por volta de 0,3 m/s, para a razão de equivalência de 0,5. Com essa razão de equivalência a frente não é arrastada pelo escoamento dos gases, como também, não se move no sentido contrário a ele, apenas a frente tende a se estagnar naquela posição onde está estabelecida a maior temperatura dentro do meio poroso.

Figura 20 — Perfil de temperatura para $\Phi = 0,5$ alterando β ($v_g = 0,2$ m/s)

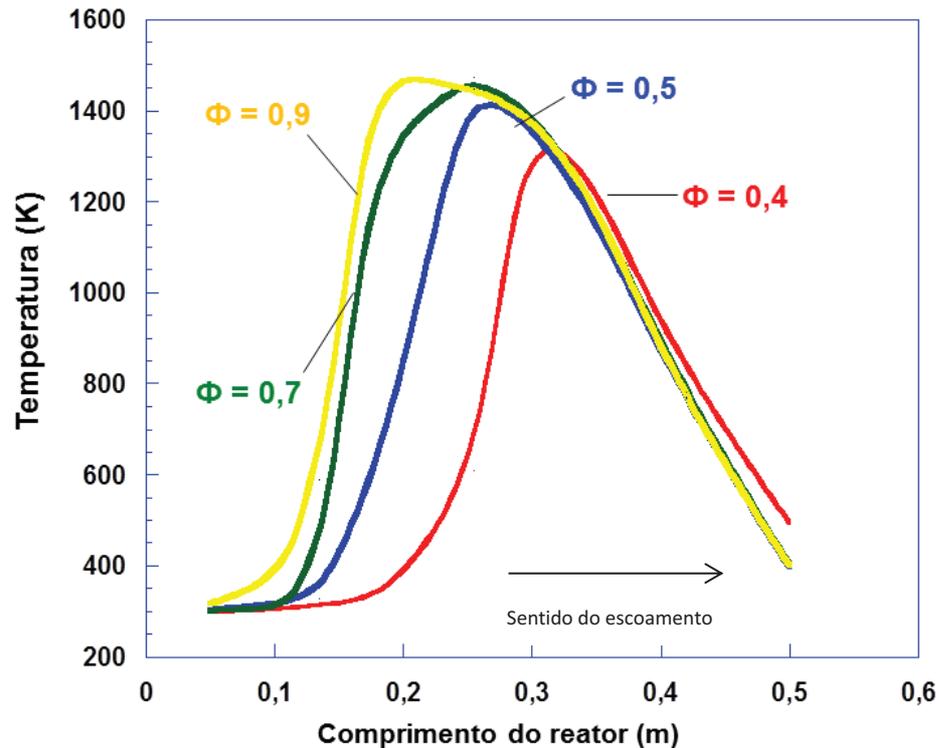


Fonte: Autor

O limite de operação do queimador de meio poroso, utilizando o biogás de diferentes concentrações (ou gás natural), é de $\Phi = 0,4$, tomando-se como base um $v_g = 0,2$ m/s. Nessa condição, ocorre o acoplamento da velocidade de propagação da onda de combustão com a velocidade de escoamento dos gases de combustão, mantendo o queimador operando sem que a frente seja arrastada de encontro aos trocadores de calor a jusante.

Contudo, o gráfico da Figura 21 mostra o perfil de temperatura da queima do biogás contendo 15% de CO_2 no protótipo da caldeira de fluxo recíproco, operando apenas com fluxo unidirecional, onde todo corpo do reator é vedado e isolado. Percebe-se que, na medida em que se eleva a razão de equivalência para próximo de um, a frente de chama tende a se movimentar no sentido contrário ao escoamento elevando também sua temperatura de combustão, chegando quase a 1500 K com $\Phi = 0,9$.

Figura 21 — Perfil de temperatura fixando $\beta = 0,15$ variando Φ ($v_g = 0,2$ m/s)



Fonte: Autor

Fazendo uma análise comparativa dos perfis das Figuras 20 e 21 é possível perceber algumas diferenças nas disposições das curvas, considerando que os perfis de temperatura dessas figuras correspondem, respectivamente, à operação do queimador e da caldeira; examinando a Figura 20, especificamente quanto ao $\beta = 0,15$ e $\phi = 0,5$, percebe-se que no queimador poroso com o lança-chamas instalado, há uma significativa perda de calor pelas paredes, o que justifica a curva estar indicando que a frente de chama se aloja depois da região onde o sistema de ignição está instalado, ou melhor, entre esse ponto e o limite físico estabelecido pelos trocadores de calor a jusante (montado no flange superior do queimador). Operando no protótipo da caldeira, o que corresponde a Figura 21, esse mesmo perfil se apresenta em posição mais próxima ao trocador de calor instalado a montante da zona de reação.

Essa diferença de comportamento pode ter ocorrido devido ao protótipo da caldeira de meio poroso não haver abertura ao longo do seu corpo, portanto não há grandes perdas de calor ao longo do reator. O queimador poroso com lança-chamas acoplado tende a perder uma quantidade de calor muito alta no momento em que a

chama se aproxima da entrada do lança-chamas, no meio do reator, próximo a 0,3 m, onde está situada a entrada do lança-chamas, não permitindo, assim, sua movimentação até a parte inferior do reator.

7.1.2. Ensaio com biogás contendo H_2S

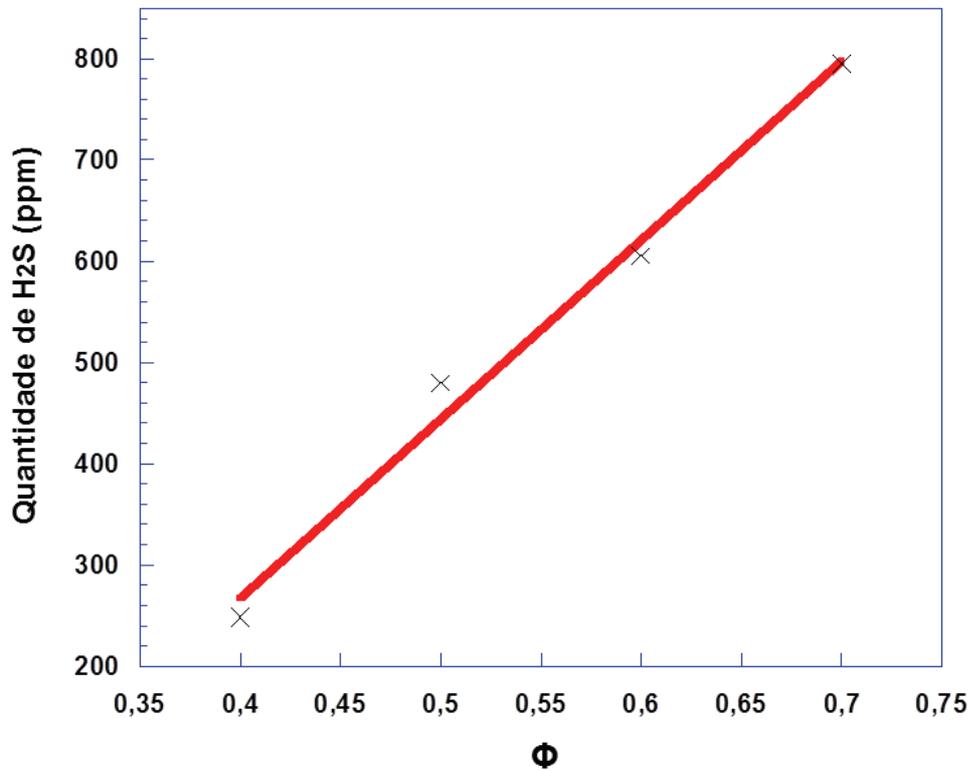
Para a realização dos experimentos com o biogás contendo elevada concentração de H_2S foi necessário vários procedimentos de segurança, tanto de equipamento quanto pessoal. Foram providenciados alguns ajustes na linha da exaustão dos gases, uma nova estrutura foi configurada para isolar a caldeira do ambiente e equipamentos de segurança como máscara de gás.

A finalidade da adição do filtro na linha de gases de exaustão foi para proteger o analisador de NO_x . Devido ao H_2S ser um gás corrosivo, este ao adentrar no analisador poderia danificar o equipamento, assim, um sistema de filtro com óxido de ferro para remover o H_2S dos produtos de reação foi providenciado.

O sistema de filtração consiste em um tubo de pvc com 25 mm de diâmetro e, aproximadamente, 1 m de comprimento. Esta tubulação tem o sentido vertical com a passagem dos gases sendo de baixo para cima, no interior do tubo foram adicionados 260 g de óxido de ferro com várias esferas de alumina, as mesmas da caldeira, para criar uma porosidade e impedir que o óxido de ferro se acomodasse todo na base da tubulação e dificultasse a passagem do gás. Com isso a perda de carga diminui pouco e favorece o escoamento do gás no sistema. Esse escoamento foi auxiliado por uma bomba a vácuo e nas extremidades do tubo foram adicionados telas para que impedissem a passagem do óxido de ferro e das esferas na linha de gases.

Foi utilizado um detector de H_2S , *Dräger x-am 5600*, cedido pela CAGECE (Companhia de Água e Esgoto do Ceará) para a realização dos experimentos no intuito de avaliar a quantidade de gás sulfídrico nos gases de pós combustão. O aparelho foi conectado na saída do reator para a avaliação da conversão do H_2S no sistema da caldeira de meio poroso. A Figura 22 mostra o gráfico de quantidade de H_2S na saída do reator.

Figura 22 — Quantidade de H₂S em ppm nos produtos de combustão



Fonte: Autor

Considerando que na entrada do reator com uma concentração de 5% de H₂S e misturado com uma certa quantidade de ar, dependendo do Φ utilizado, a amostra de gás possui diferentes valores de ppm de sulfeto de hidrogênio. A Tabela 6 apresenta valores da quantidade, aproximada, de H₂S, em ppm, na entrada do reator e sua respectiva eficiência de conversão.

Tabela 6 — Eficiência de conversão do H₂S

Φ	H ₂ S na entrada do reator (ppm)	Eficiência de conversão (%)
0,4	4000	93,8
0,5	5000	90,4

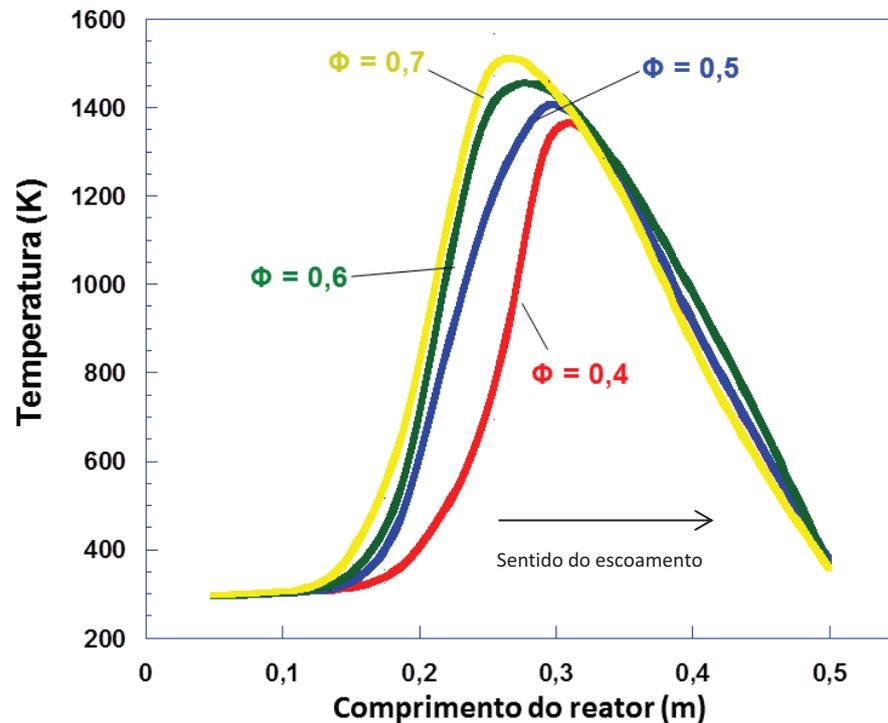
0,6	5700	89,4
0,7	6900	87,8

O experimento foi realizado apenas com uma única composição de gás contendo H₂S, especificada na Tabela 3 do item 5.1.2. A Figura 23 demonstra o gráfico do perfil de temperatura para este gás, variando a razão de equivalência de 0,4 a 0,7.

É importante citar que devido a grande quantidade de vazão necessitada para alcançar altos valores de razão de equivalência, particularmente com essa mistura, não foi possível realizar testes de queima do biogás com razão de equivalência maiores que 0,7; a vazão volumétrica de gás necessária para a queima do biogás com $\Phi > 0,7$ é muito grande para a quantidade de rotômetros disponível.

É possível observar no gráfico da Figura 23 que o perfil de temperatura se assemelha com o biogás das demais concentrações já testadas na caldeira. Quanto maior a razão de equivalência, maior a temperatura de combustão e mais calor acumulado no interior do meio poroso.

Figura 23 — Perfil de temperatura do biogás contendo H₂S



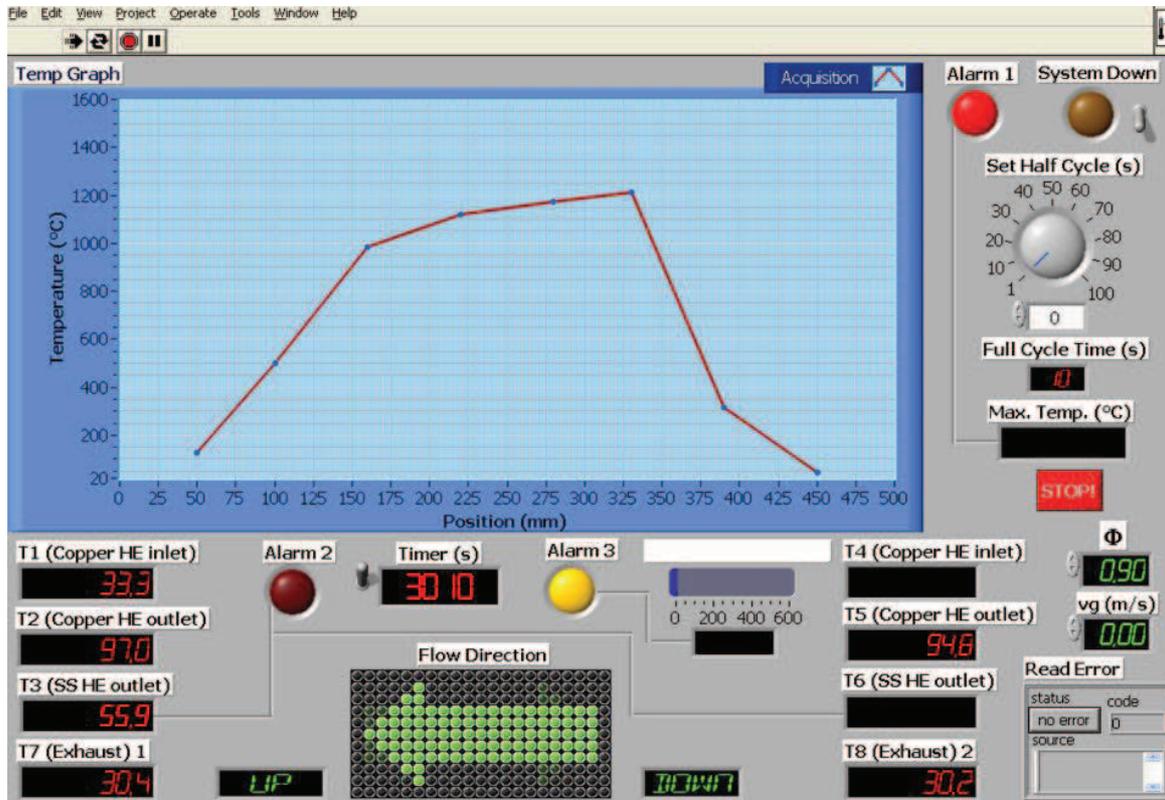
Fonte: Autor

Observa-se também que devido a pouca concentração de metano nessa amostra de biogás, a extremidade inferior do reator permanece à temperatura ambiente. A frente de chama não tem força o suficiente para competir com o escoamento de gases que tem sua parte majoritária de inertes, como CO₂ e N₂, assim a chama tende a ser arrastada para o trocador superior. O trocador de calor inferior não chega a realizar qualquer transferência de calor.

7.2. Dados experimentais

Os dados de temperatura foram todos apresentados pelo software Labview momentaneamente ao experimento realizado, com o auxílio dos termopares situados dentro da câmara de combustão, na saída e entrada de água nos trocadores de calor e na saída dos gases de exaustão. Os demais dados, como emissão de quantidade de NO_x em ppm, foram apresentados pelo analisador de gases 4000VM da Signal Instruments.

Figura 24 — Perfil de temperatura do biogás $\beta=0,15$ e $\Phi = 0,9$ apresentado pelo software



Fonte: Autor

7.2.1. Temperatura da câmara de combustão

Primeiramente o tubo de quartzo é aquecido por um fio resistivo que se encontra em volta do mesmo e é ligado a um variac. O sistema de resfriamento do reator é acionado no momento em que o aquecimento se inicia. Isto faz com que o perfil de temperatura durante o aquecimento fique numa forma trapezoidal, devido o resfriamento das extremidades pelo trocador de calor, assim, há o favorecimento da chama ser acendida no centro do reator.

Depois de um tempo a temperatura do reator alcança 1280 K. Neste momento é feita a adição de gás natural, como combustível, e ar na razão estequiométrica para garantir o acendimento da chama dentro da câmara de combustão. No qual a chama se acende dentro do reator a temperatura salta para 1500 K. Dependendo da razão de equivalência utilizada no processo de combustão a temperatura pode alterar, isto é, a temperatura máxima de combustão depende da

razão de equivalência. A variação da temperatura de pico pode ser bem notada caso a mudança da mistura ar-combustível seja de uma mistura pobre para uma mistura estequiométrica ou também, de uma mistura rica para uma estequiométrica. É muito provável que só a mudança da razão de equivalência, permanecendo uma mistura pobre ou rica, não altere perceptivelmente o pico de temperatura do processo. O tempo de reação também deve ser considerado para perceber a alteração do valor da temperatura máxima, devido à influência do armazenamento do calor que está sendo transferido para as esferas na câmara de combustão.

A Figura 24 mostra a temperatura máxima na câmara de combustão a 1200 °C, utilizando uma razão de equivalência de 0,9. Após muito tempo de reação a temperatura máxima de combustão manteve-se constante, não ultrapassando este valor. Porém, percebe-se que com esta razão a caldeira de queimador poroso acumula bastante calor.

7.2.2. Temperatura de exaustão

O ideal processo de combustão seria a completa queima do combustível convertida totalmente em energia térmica e toda essa energia transferida fosse mantida nos gases de exaustão. Porém, de acordo com um dos enunciados da 2ª Lei da Termodinâmica, infelizmente, isso não é possível. A temperatura da combustão, geralmente, excede 1700 K, como o reator, está localizado em um ambiente com temperatura bem abaixo dessa, o calor inevitavelmente será perdido pelas paredes do sistema, a não ser que o mesmo possua um robusto material isolante, mas mesmo assim não é 100% eficaz.

Para se determinar a temperatura dos gases de exaustão há um procedimento determinado. A temperatura de chama adiabática indica a temperatura em que os gases de exaustão sairiam do processo caso nenhum calor fosse perdido, ou seja, se todo calor produzido na combustão fosse transferido para os gases de produto.

Com isso, da equação 17, elimina-se o termo do lado direito, já que se admite não haver nenhuma taxa de transferência de calor. Assim, a equação torna-se:

$$\sum[\dot{m} H]_{prod} = \sum[\dot{m} H]_{reag} \quad (31)$$

$$\sum[\dot{m}(h_f^\circ + \Delta H)]_{prod} = \sum[\dot{m}(h_f^\circ + \Delta H)]_{reag} \quad (32)$$

$$\sum \dot{m} (\Delta H)_{prod} = \sum \dot{m} (h_f^\circ)_{reag} + \sum \dot{m} (\Delta H)_{reag} - \sum \dot{m} (h_f^\circ)_{prod} \quad (33)$$

Usando a gasolina líquida como combustível a uma razão estequiométrica na reação, a temperatura de chama adiabática chega por volta de 2500 K. Alguns autores estudaram a simulação da temperatura adiabática com o metano como combustível, a temperatura podia chegar por volta de 2050 K com a razão limite entre combustível/ar.

Porém, na prática, é quase impossível os gases de exaustão alcançarem essas temperaturas máximas, devido aos motivos já citados acima. Além do que, em caldeiras convencionais o objetivo é roubar o máximo de calor possível da queima dos combustíveis através da transferência de calor por convecção entre os gases de exaustão e o trocador de calor.

Após a troca de calor entre os dois corpos, a temperatura dos gases de produto da reação pode, geralmente, chegar de 440 a 480 K. Na combustão em meios porosos os gases de exaustão saem a temperaturas relativamente baixas, como mostra a tela de apresentação do programa na Figura 24, a temperatura de exaustão na queima do biogás (85% metano e 15% CO₂) próximo a razão estequiométrica com velocidade de escoamento de 0,2 m/s, alcança a temperatura de apenas 329 K.

7.2.3. Eficiência de extração

Os protótipos do queimador e da caldeira de meio poroso foram desenvolvidos com o objetivo de produzir baixíssimas quantidades de CO e NO_x

durante o processo de combustão e ao mesmo tempo ter uma elevada eficiência de extração. Baseado nisso, dois trocadores de calor foram adicionados dentro da câmara de combustão em contato com o meio poroso nas duas extremidades do reator; entrada e saída, para melhorar a extração de calor da zona de reação. Esses trocadores confinados no berço poroso mantém a onda de propagação da chama estável no reator, dentro dos limites físicos do queimador entre os dois conjuntos de trocadores, superior e inferior.

A eficiência de extração foi calculada de acordo com as equações apresentadas no item 6.1. do balanço de energia. Os dados da temperatura da água na entrada e na saída do reator foram medidos com auxílio dos termopares, assim como a temperatura de exaustão. Todas essas informações geradas, obtidas pelo sistema de aquisição de dados (LabView), foram registradas em medição “on line”, podendo ser visualizadas no computador, como mostra a tela da Figura 24.

No queimador poroso, onde a vazão de água no sistema de extração de calor foi de 1 L/min, não houve troca de calor suficiente para que fosse possível perceber uma grande variação de temperatura. O sistema de extração funcionou basicamente como um sumidouro de calor do queimador.

Já na caldeira, o canal de entrada da água nos trocadores de calor foi dividido em dois, antes de entrar na caldeira, assim a vazão de água no trocador superior foi configurada para um valor muito maior, diferente da água no trocador inferior devido ao fluxo de gás ser unidirecional e arrastar os gases de exaustão para a parte superior do reator, ou seja, os gases mais quentes saem pela a extremidade superior. Logo, a vazão do trocador superior teve que ser maior.

A vazão de água no trocador superior foi ajustada para 280 cm³/min e apresentou uma temperatura de 367 K operando com o biogás com 15% de CO₂ e $\Phi = 0,4$. No trocador inferior a vazão foi de 80 cm³/min e a temperatura alcançou os 308 K. Foi de se esperar que a temperatura da água fosse maior quando, no processo de combustão, fosse usado a razão estequiométrica, por ter maior fonte de calor. Porém, dependendo dos ajustes de vazão de água, a temperatura no trocador de calor superior onde a zona de reação está mais próxima, quando se utiliza uma mistura pobre como uma razão de 0,4, devido ao arraste da frente de chama pelo fluxo unidirecional dos gases, a temperatura da água eleva-se mais do que quando

se usa a razão estequiométrica. O trocador de calor, nesse caso, com uma vazão de água muito alta, pode-se tornar um sumidouro de calor. Não alterando consideravelmente sua temperatura.

Para razões estequiométricas a chama tende a se alimentar dos gases combustíveis que entram no reator, fazendo com que a propagação dessa onda de combustão caminhe no sentido contrário ao fluxo de calor. Assim, a chama se distancia dos trocadores e a quantidade de calor recebida pela câmara é maior. Essa quantidade de calor é tão grande que além da energia transferida para a água nos trocadores e para os gases de exaustão, ela também aumenta a perda de calor pelas paredes do reator, diminuindo um pouco a eficiência de extração.

O cálculo da eficiência de extração pode ser representado pela equação 22 apresentada no item do balanço de energia. Os dados para o cálculo do processo de operação foi com $\phi = 0,5$, velocidade de escoamento 0,2 m/s e composição ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) com $\beta = 0,15$ e a temperatura da água na entrada do sistema foi de 302 K, nessas condições foi observada a estabilidade da frente de chama, por não apresentar nenhum sinal de movimentação contra ou a favor do escoamento

Tabela 7 – Dados experimentais da água na saída dos trocadores de calor

Biogás	Temperatura da água	Vazão de água (cm³/min)
$\beta = 0,15$	Trocador superior = 370 K	245
$\phi = 0,9$	Trocador inferior = 438 K	60
$v_g = 0,2 \text{ m/s}$		

O cálculo da eficiência de extração para o processo foi realizado da seguinte forma:

$$\dot{Q}_{ent} = (\dot{m} PCI)_{biogás} \quad (23)$$

$$\dot{Q}_{hx} = \dot{m} c_p (\Delta T)_{água} \quad (20)$$

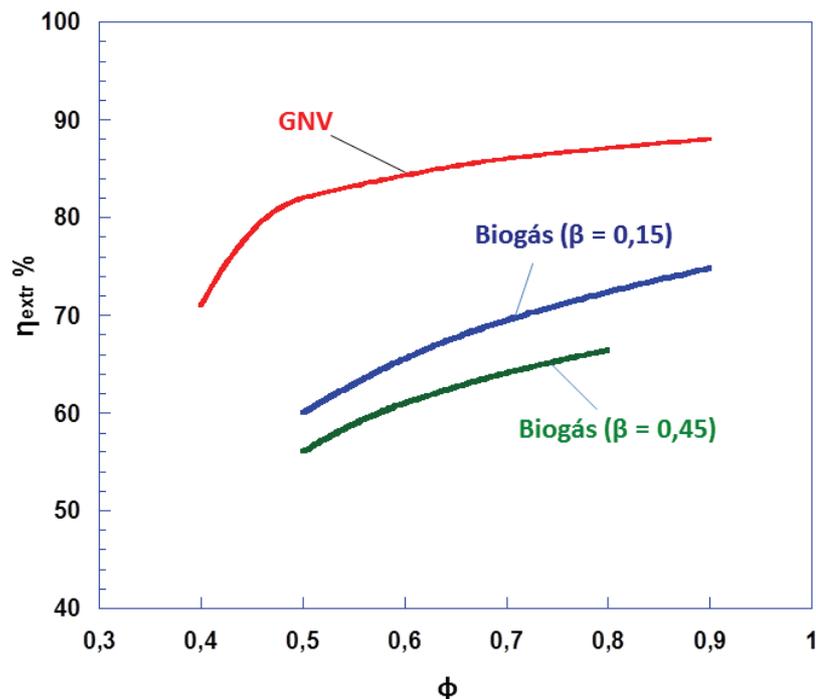
$$\eta = \frac{\dot{Q}_{hx}}{\dot{Q}_{ent}} \quad (24)$$

$$\eta = \frac{1,607 \text{ kW}}{2,147 \text{ kW}} = 0,748 \quad (24)$$

Os cálculos de eficiência de extração para as demais razões de equivalência do biogás com valores de beta igual a 0,15 e 0,45 foram análogos ao apresentado acima.

A Figura 25 esboça um gráfico comparativo de eficiência de extração do biogás com duas concentrações diferentes de CO₂ em escoamento unidirecional, operando com o gás natural veicular, no sistema de fluxo recíproco, variando os valores de ϕ .

Figura 25 — Comparativo de eficiência de extração do gás natural e biogás ($\beta = 0,15$ e $0,45$)



Fonte: Autor

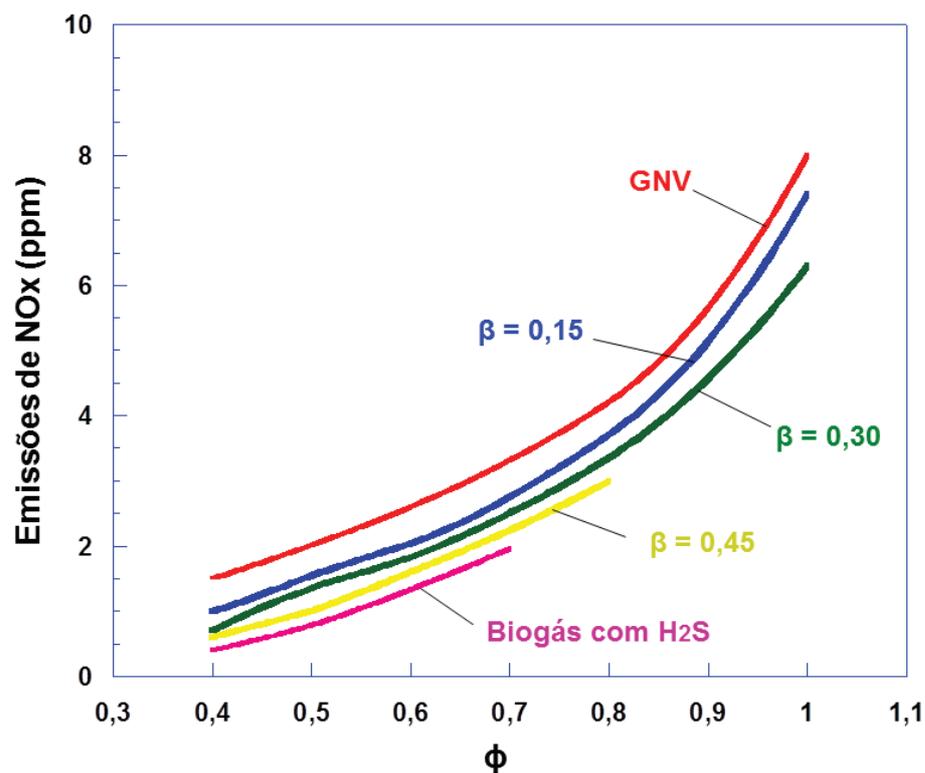
O gráfico da Figura 25 mostra que a eficiência de extração, usando o gás natural como combustível, é bem mais elevada do que operando com biogás. A diferença relativamente grande em relação ao $\beta = 0,15$ e o GNV é devido ao sistema de operação da queima do gás natural ser realizado com fluxo recíproco. Os dados

de eficiência do gás natural foram adquiridos do estudo de Aguiar (2010) operando a caldeira com fluxo recíproco.

7.2.4. Emissão de NO_x

A combustão de filtração apresenta capacidade especial de baixa produção de CO e NO_x, quando comparada com os processos de combustão convencionais. Neste estudo, os efeitos da razão de equivalência e das diferentes composições de CO₂, diluídas nas amostras de biogás, foram analisados no queimador poroso. Os perfis de emissões de NO_x, apresentados na Figura 26, correspondem a operação do queimador em fluxo unidirecional de gases e em baixa razão de equivalência. Percebe-se pela figura que a cada incremento na concentração de CO₂ na composição do biogás há uma correspondente redução nos índices de emissões de NO_x. Isso vem comprovar que a presença de CO₂ na amostra de biogás tem efeito direto no processo de combustão do queimador poroso.

Figura 26 — Emissão de NO_x para diferentes β



Fonte: Autor

8. CONCLUSÕES

Esse estudo mostrou um potencial vantajoso para a utilização da combustão de filtração para lidar com a queima de misturas ultra pobres, para qualquer dos combustíveis aplicados neste estudo e suas propriedades. Verificou-se que a combustão do gás natural e biogás, no seu limite de operação de razão de equivalência ($\Phi = 0,4$) com fluxo unidirecional, mantém a reação estável e com baixas emissões de NO_x . Isto torna possível a realização de diferentes operações na caldeira, variando os valores de ϕ , a partir desse limite inferior até a unidade.

Devido ao meio poroso e sua capacidade de armazenar o calor, a temperatura de combustão é relativamente baixa, quando comparada às temperaturas atingidas nos processos de combustão convencionais, até para operação com mistura de combustível e ar em razões estequiométricas. Isto favorece as baixas emissões de NO_x , uma das principais características apresentada por essa técnica não convencional de combustão.

Foi verificado que a concentração de CO_2 de até 55% no combustível a ser queimado não limitou a operacionalidade do protótipo do queimador poroso e nem da caldeira. Porém, quanto maior a quantidade de dióxido de carbono no gás combustível menor será o poder calorífico da mistura e o armazenamento de calor no berço poroso. A variação das razões de equivalência não interfere tão significativamente na temperatura máxima de combustão para o queimador, mas pôde-se observar pelos resultados mostrados nos gráficos que a razão de equivalência é um parâmetro importante para estabilidade da reação, da chama e do calor acumulado, as mudanças nessas propriedades podem interferir na quantidade de calor extraído, com isso, também alterar a eficiência de extração do processo.

Para a operação na caldeira, visando a máxima eficiência de extração, concluiu-se que o gás natural, por ter um poder calorífico maior que os demais combustíveis de diferentes composições realizadas neste estudo, é o combustível que obtém um valor maior de eficiência, seguido pelo biogás de $\beta 1$ e $\beta 2$. Com os demais valores de β não foi realizada a medição dos valores de extração pois a troca de calor era pequena comparado com os combustíveis citados acima. Portanto, o uso do biogás com concentrações elevadas de CO_2 , nestes protótipos, tende a se

tornar mais um aquecedor de água do que uma caldeira, propriamente dita, por não conseguir fornecer tanto calor a água, com isso, o trocador de calor torna-se um sumidouro de calor no processo, controlando o avanço da frente de chama dentro do reator.

Sabe-se que, para a operação da combustão de filtração, assim como qualquer outro processo de queima de combustíveis, é extremamente importante que haja uma estrutura de montagem do protótipo para que acarrete um mínimo de perda de calor para o ambiente através das paredes. Notou-se que, na operação do queimador poroso, quando a frente de chama se aproximava da abertura onde se encontra-se o lança-chamas a fuga de calor pelo orifício era considerável, impedindo que a frente de chama avançasse em direção contrária ao fluxo, não conseguindo chegar perto do trocador inferior, com algumas razões de equivalência consideradas baixas.

No caso da queima do combustível contendo 5% de H_2S observou-se um comportamento estável da frente de chama no limite de operação da caldeira que, é também, de uma razão igual a 0,4. Devido à baixa temperatura de combustão e menor poder calorífico deste combustível houve um grande favorecimento na diminuição das emissões de NO_x . A partir dos valores da quantidade de H_2S em ppm obtidas com ajuda de instrumentos de controle foi possível avaliar o desempenho da caldeira em meio poroso quanto a conversão de combustível H_2S , chegando a valores acima de 90% com mistura ultra pobre.

De acordo com os resultados destes experimentos, é possível dizer que o biogás usado neste trabalho, contendo certa concentração de H_2S e CO_2 , pode ser utilizado na combustão em meios porosos, operando com razões de equivalência muito baixas, em regime superadiabático e, com isso, favorecer a diminuição de emissão de gases prejudiciais ao ambiente como o NO_x e CO .

Foi concluído que a combustão de filtração aplicada ao biogás, com concentração alta de sulfeto de hidrogênio, pode ser considerada uma tecnologia barata e inovadora para a utilização desse tipo de combustível sem a necessidade de um tratamento prévio para operá-lo, devido as suas características que a diferencia dos processos de combustão convencional.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, T.; TAUSEEF, S.M.; ABBASI, S.A. **Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview**. Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 16, 2012 pp 3228 – 3242.
- AGUIAR, I.B.C. **Aquecedor poroso com sistema de ignição lança-chama aplicada ao Gás Natural e ao Biogás**. Dissertação para obtenção do título de mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Energias Renováveis, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.
- AMARAL, R. A., **Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactores com Membranas**, Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. 96 p.
- BABKIN, V.S. KORZHAVIN, A.A. BUNEV, V.A. **Propagation of premixed gaseous explosion flames in porous media**. Combustion and flame 87: pp. 182 – 190, 1991
- BARCELLOS, W.M.; CONTARIN, F.; SAVELIEV, A.V.; KENNEDY, L.A. **Energy extraction from a porous media reciprocal flow burner with embedded heat exchangers**. Journal of Heat Transfer, 127, 2005 pp 123 – 130.
- BIET, J.; DELFAU, J-L.; SEYDI, A.; VOVELLE, C. **Experimental and modeling study of lean premixed atmospheric-pressure propane/O₂/N₂ flames**. Combustion and Flame, 142 (2005), p. 197-209.
- BINGUE, J. P.; SAVELIEV, A. V.; FRIDMAN, A. A.; KENNEDY, L. A., **Hydrogen production in ultra-rich filtration combustion of methane and hydrogen sulfide**, International Journal of Hydrogen Energy, v.27, 2002. pp. 643 - 649.
- BINGUE, J. P.; SAVELIEV, A. V.; FRIDMAN, A. A.; KENNEDY, L. A., **Hydrogen sulfide filtration combustion: comparison of theory and experiments**, Experimental Thermal and Fluid Science, v.26, 2002. pp. 409-415.
- BREEN, B.P.; SOTTER, J.G. **Reducing inefficiency and emissions of large steam generators in the United States**. Progress in Energy and Combustion Science, 4 (1978) p. 201-220.
- CAMELO, A.R.S. **Combustão do biogás e do gás natural com elevadas concentrações de H₂S e CO₂ em caldeira de queimador poroso**. Dissertação

para obtenção do título de mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Energias Renováveis, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012.

COHÉ, C.; CHAUVEAU, C.; GÖKALP, I.; KURTULUS, D.F. **CO₂ addition and pressure effects on laminar and turbulent lean premixes CH₄ air flames.** Proceedings of the Combustion Institute, v. 32 (2009) pp. 1803 – 1810.

CONTARIN, F. SAVELIEV, A.V. FRIDMAN, A.A. KENNEDY, L.A. **A reciprocal flow filtration combustor with embedded heat exchangers: numerical study.** International Journal of heat and mass transfer, v.46, 2003. pp. 949 – 961.

ECHIGO, R. **Radiation Enhanced/Controlled Phenomena of Heat and Mass Transfer in Porous Media.** ASME/JSME Thermal Engineering Proceedings, Vol.4, 1991, pp. 21-32.

ENSINAS, A. V. **Estudo da geração de biogás no aterro sanitário Delta em Campinas - SP. 2003.** Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, Engenharia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. 104p.

FERNANDES, D.M. **Biomassa e biogás da suinocultura.** Dissertação para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2012.

GONZÁLES, C.A.Q. **Propagação de ondas de combustão em gases de Noble Abel e van der Waals.** Dissertação para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais – Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2009.

HAJBABAEI, M.; KARAVALAKIS, G.; JOHNSON, K.C.; LEE, L.; DURBIN, T.D. **Impact of natural gas fuel composition on criteria, toxic and particle emissions from transit buses equipped with lean burn and stoichiometric engines.** Energy, v.62, pp. 425-434, 2013.

HANAMURA, K.; ECHIGO, R., ZHDANOK, S.A. **Superadiabatic combustion in a porous medium,** International Journal of Heat and Mass Transfer. v. 36, No. 13. pp. 3201-3209, 1993

HOFFMANN, J.G. ECHIGO, R. YOSHIDA, H. TADA, S. **Experimental study on combustion in porous media with a reciprocating flow system.** Combustion and flame. Volume 111, Issues 1-2, October 1997, pages 32 – 46.

HORIKAWA, M.S.; ROSSI, F.; GIMENES, M.L.; COSTA C.M.M.; SILVA, M.G.C. **Chemical absorption of H₂S for biogas purification.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. v.21, nº03, pp.415 – 422, 2004.

HOWELL, J.R.; HALL, M.J.; ELLZEY, J.L. **Combustion of Hydrocarbon Fuels Within Porous Inert Media.** Progress in Energy and Combustion Science, Vol.22, pp. 121-145, 1996.

KOBAYASHI, H.; HAGIWARA, H.; KANEKO, H.; OGAMI, Y. **Effects of CO₂ dilution on turbulent premixed flames at high pressure and high temperature.** Proceedings of the Combustion Institute v. 31, 2007 pp. 1451 – 1458.

LI, W.; LIU, Z.; WANG, Z.; XU, Y. **Experimental investigation of the thermal and diluents effects of EGR components on combustion and NO_x emissions of a turbocharged natural gas SI engine.** Energy Conversion and Management. Volume 88, pp. 1041 – 1050, 2014

LINDE GÁS – AGA. **Ficha de informação de segurança de produto químico: Sulfeto de hidrogênio.** Barueri – SP, 2004.

LOBATO, L. C. S. **Aproveitamento energético de biogás gerado em reatores UASB tratando esgoto doméstico.** Tese para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Saneamento – Tratamento de águas residuais, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

LOHAN, S.K.; DIXIT, J.; KUMAR, R.; PANDEY, Y.; KHAN, J. ISHAQ, M.; MODASIR, S.; KUMAR, D. **Biogas: A boon for sustainable energy development in India's cold climate.** Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 43, 2015 pp. 95 – 111.

MAINIER F.B.; VIOLA E.D.M. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente,** II simpósio de excelência em gestão e tecnologia, 2005.

MANNA, L. ZANETTI, M.C., GENON, G. **Modeling biogas production at landfill site.** Resources, Conservation and Recycling v.26, 1999. pp 1–14.

MATYNIA, A.; DELFAU, J.L.; PILLIER, L. VOVELLE, C. **Comparative study of the influence of CO₂ and H₂O on the chemical structure of lean and rich methane-air flames at atmospheric pressure.** Combustion, Explosion and Shock Waves, v. 45, 2009 pp. 635 – 645.

OLUGASA, T.T. ODESOLA, I.F. OYEWOLA, M.O. **Energy production from biogas: A conceptual review for use in Nigeria.** Renewable and Sustainable Energy Reviews v.32, 2014.p.770–776.

PEREIRA, F.M. OLIVEIRA, A.A.M. **Analysis of the combustion with excess enthalpy in porous media.** Braz. Soc. of Mechanical Sciences and Engineering. Rio de Janeiro, 2004

RAISI, S. **Biogas composition and upgrading to biomethane.** Studies in biological and environment science. University of Jyvaskyla, 2009.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.** 7th ed. Publisher: McGraw-Hill Science/Engineering/Math.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N.; BOETTNER, D.D.; BAILEY, M.B. **Fundamentals of engineering thermodynamics.** Seventh Edition. Publisher: John Wiley & Sons Inc.

PARK, J.; HWANG, D.J.; KIM, K.T.; LEE, S.B.; KEEL, S.I. **Evaluation of chemical effects of added CO₂ according flames location.** International Journal Energy Research v. 28, 2004 pp 551 – 565.

SELIM, H.; AL SHOAIABI, A.; GUBTA, A.K. **Fate of sulfur with H₂S injection in methane/air flames.** Applied Energy v.92, 2012 pp. 57 – 64.

SELIM, H.; AL SHOAIABI, A.; GUBTA, A.K. **Effect of H₂S in methane/air flames on sulfur chemistry and products speciation.** Applied Energy v.88, 2011 pp.2593 – 2600.

SELIM, H.; IBRAHIM, S.; AL SHOAIABI, A.; GUBTA, A.K. **Investigation of sulfur chemistry with acid gas addition in hydrogen/air flames.** Applied Energy v.113, 2014 pp.1134 – 1140.

SILVA, E. P.; CAVALIERO, C.K.N. **Perspectivas para as fontes renováveis de energia no Brasil.** 2004. Disponível em <<http://www.universiabrasil.net>>

SOUZA, L.C.E.O. **Estudo teórico-experimental de uma caldeira de queimador poroso recíproco aplicada ao biogás.** Dissertação para obtenção do título de mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Energias Renováveis, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY (USEPA). **Air Emissions from Municipal Solid Waste Landfills – Background Information for Proposed Standards and Guidelines.** Emission Standards Division. March 1991. EPA-450/3-90-011a.

VIRGEN, Q.A.; GONZÁLEZ, P.D.; BENÍTEZ, S.O.; SOTELO, S.C. **Power generation with biogas from municipal solid waste: Prediction of gas**

generation with in situ parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews v.30, 2014.pp.412–419.

WENDT, J.O.L.; EKMANN J.M. **Effect of fuel sulfur species on nitrogen oxide emissions from premixed flames,** Combustion and Flame v.25,1975 pp. 355–360

ZHDANOK, S.A.; KENNEDY, L.A.; KOESTER, G. **Superadiabatic combustion of methane air mixtures under filtration in packed bed.** Combustion and Flame v.100, 1995 pp.221-231.

ZHOU, C.; SENDT, K.; HAYNES, B.S. **Experimental and kinetic modelling study of H₂S oxidation.** Proceedings of the Combustion Institute v.34, 2013. pp.625 – 632.

ZICARI, S.M. **Removal of hydrogen sulfide from biogás using cow-manure compost.** Partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. Faculty of the Graduate School of Cornell University, 2003.

ZULAUF, M. **Geração com biogás de aterros de lixo.** In Dossiê: Energia Positiva para o Brasil 2004. Disponível em: < <http://www.greenpeace.br> >. Acesso em: 20 jan. 2011.

ANEXO I – CONSIDERAÇÕES SOBRE OS COMBUSTÍVEIS DE ESTUDO

BIOGÁS

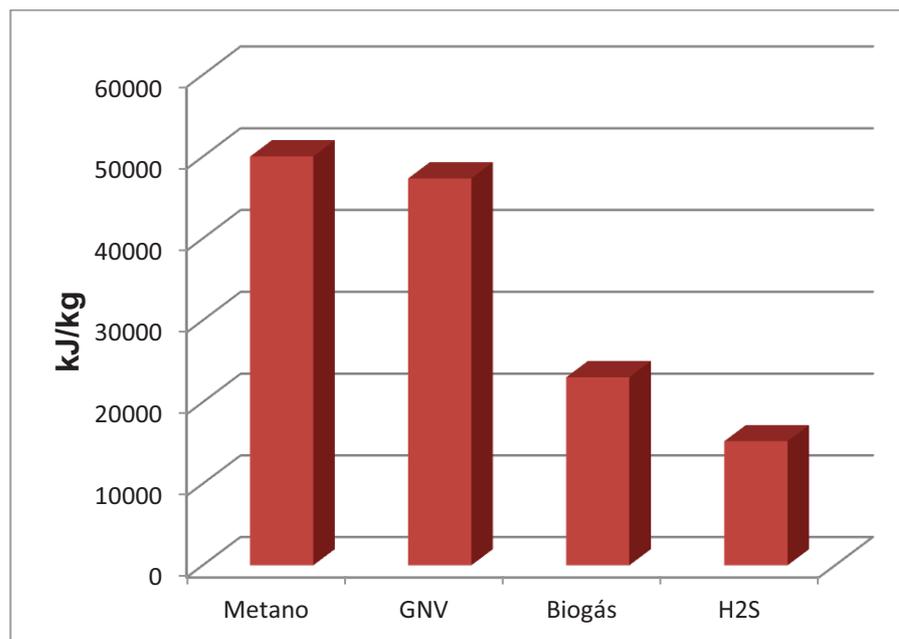
Quando certa quantidade de material orgânico, a exemplo de águas residuais, rejeitos dos resíduos urbanos (resto de comida, esterco, capim, etc.) e resíduos agroindustriais, sofre decomposição pela ação de um consórcio de bactérias (entre elas, especialmente, as metanogênicas), na ausência de oxigênio livre, ocorre a produção de um gás, denominado biogás. Dependendo da composição da matéria orgânica e do tipo de reator biológico, esse recurso renovável pode conter o gás metano na faixa de 40 a 70%, que é o principal componente por ser de fato o gás combustível. Os demais componentes são contaminantes/impurezas constituídos de CO₂ (maior parte, podendo chegar a 40%) e gases em pequenos percentuais (ou traços), tais como: N₂, C₄H₁₀, H₂S, dentre outros. Sob certas circunstâncias, há maior produção de H₂S, conseqüentemente nestes casos há tendência a redução do gás metano. Devido aos maiores constituintes serem CH₄ e CO₂, o biogás tem sido considerado apenas por essa mistura, muito embora alguns dos contaminantes sejam combustíveis, como é o caso do H₂S. Assim, o biogás é tido como um gás inflamável, por conter metano, porém tem um menor poder calorífico, quando comparado ao gás natural liquefeito e o gás natural comprimido. (ABBASI et al., 2012)

Em geral, a forma mais usual e economicamente viável de se obter o biogás nas áreas rurais é através da aplicação de reatores biológicos anaeróbios, para processar resíduos orgânicos agrícolas ou agroindustriais, como: esterco ou cascas de coco verde, respectivamente, ressaltando que dependendo da matéria a ser tratada, o processo de digestão anaeróbia deve ser manipulado estrategicamente. Na Índia, por exemplo, desde a década de 80 há um programa apoiado pelo governo para incentivar a construção de novas plantas de média escala de obtenção de biogás para a aplicação do mesmo nas casas de campo. O crescimento das implantações de reatores de digestão anaeróbia na Ásia, África e nos países latino americanos cresceu mais de 400% nos últimos 15 anos. (LOHAN et al, 2015)

Assim, a composição do biogás pode variar de acordo com a característica do resíduo e as condições do modelo ou funcionamento do reator de

digestão anaeróbia, que armazena a biomassa, como pH do meio, temperatura, pressão, tempo de retenção. Devido a essas diferentes formas de obtenção de biogás seu poder calorífico inferior (PCI) difere de acordo com sua composição. Entretanto, o PCI do biogás tem sido calculado com base apenas na concentração de metano, ou seja, medido pela quantidade de energia por unidade de massa [kJ/kg] do combustível constituinte. (FERNANDES, 2012). Como exemplo, o valor do PCI do biogás proveniente de aterros sanitários, em média, é de 23.000 kJ/kg, o que corresponde a uma concentração de metano de aproximadamente 45%. A Figura 27 mostra o comparativo do potencial energético do biogás com outros gases combustíveis e as Tabelas 8 a 11 indicam a composição aproximada do biogás obtido de diferentes formas.

Figura 27 — Poder calorífico dos gases combustíveis



Fonte: Fernandes (2012)

Tabela 8 — Composição do biogás proveniente de aterro

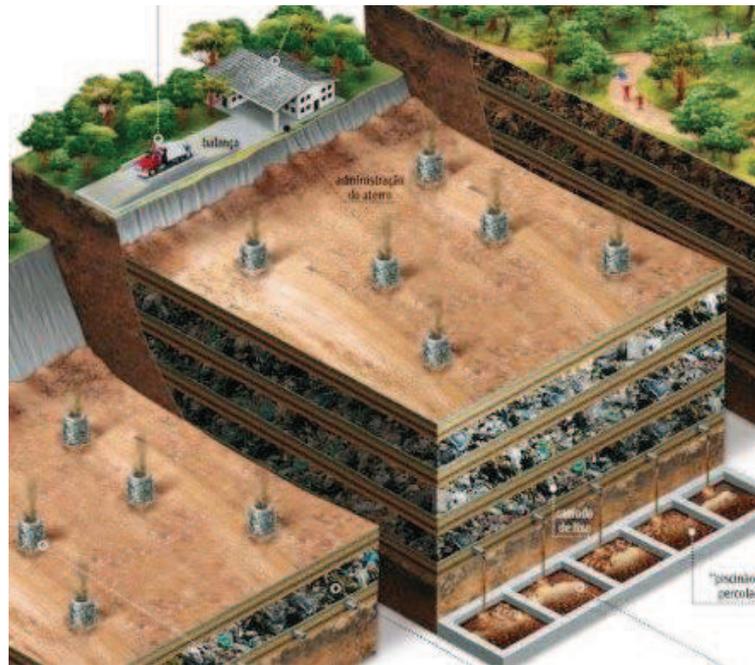
Componentes	%
Metano	45 – 55
Dióxido de Carbono	30 – 40
Nitrogênio	5 – 15

Fonte: Raisi (2009)

A deposição em aterro é uma das tecnologias mais adotadas para resíduos sólidos. A maioria desses resíduos, que comumente vêm das grandes cidades, são de materiais orgânico e inorgânico como, vegetais, frutas, papel, madeira, vidro, metal e outros inertes. O biogás é um gás resultante de toda a reação ocorrida no aterro (MANNA, 1999). Entretanto, esses materiais inorgânicos e/ou inertes (plásticos, por exemplo) são prejudiciais a eficiência da produção de biogás, porque interfere no processamento dos materiais orgânicos pelas bactérias da digestão anaeróbia. Isso pode ser resolvido com a coleta seletiva dos resíduos e segregação de rejeitos para depósito no aterro, o qual basicamente é composto de material orgânico, realmente importante para produção de biogás.

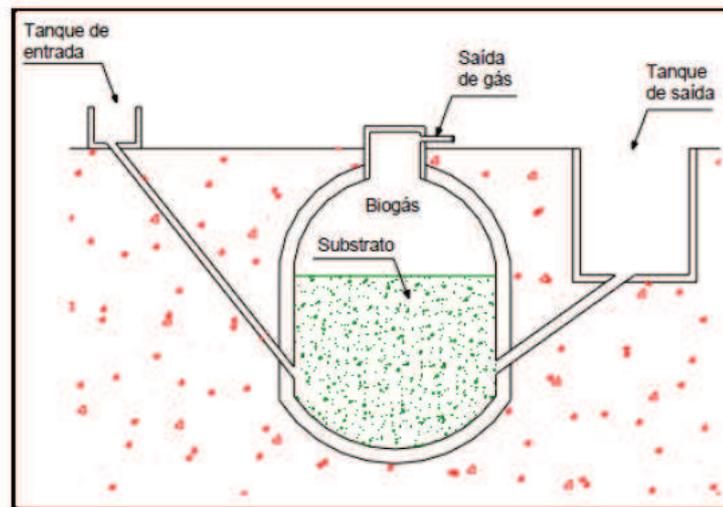
A Figura 28 ilustra a forma de obtenção do biogás em aterros. O gás é gerado através de processos químicos, físicos e microbiológicos, sendo governado por este último, devido à grande variedade de matérias orgânicas. Pode ser coletado por tubulações (poços de dreno) inseridas verticalmente ao longo das várias camadas de resíduos no solo. A vantagem de se obter o biogás a partir do aterro é que a matéria orgânica não precisa ser umidificada e nem removida durante certos intervalos de tempo, como ocorre nos digestores anaeróbios (VIRGEN et. al., 2014).

Figura 28 — Desenho ilustrativo de um aterro sanitário



Fonte: <http://www.rondonia.ro.gov.br/2014/04/13211/>

Na zona rural de vários países da Ásia e até da Europa é comum o uso de digestores anaeróbios para obtenção do biogás. Para a geração do biogás é preciso que os resíduos orgânicos, de origem animal e vegetal, sejam inseridos no digestor adicionado com certa quantidade de água para que o processo microbiológico seja iniciado (OLUGASA et. al. 2014). O corpo estrutural desses digestores situa-se, comumente, abaixo do nível do solo, soterrados, estando ao acesso no solo apenas o topo do digestor e a tubulação de saída do biogás que será produzido.

Figura 29 — Digestor anaeróbico do tipo chinês

Fonte: Fernandes (2012)

Tabela 9 — Composição de biogás proveniente de reatores biológicos anaeróbios operando com resíduos orgânicos da agroindústria

Componentes	%
Metano	60 – 70
Dióxido de Carbono	30 – 40
Nitrogênio	1

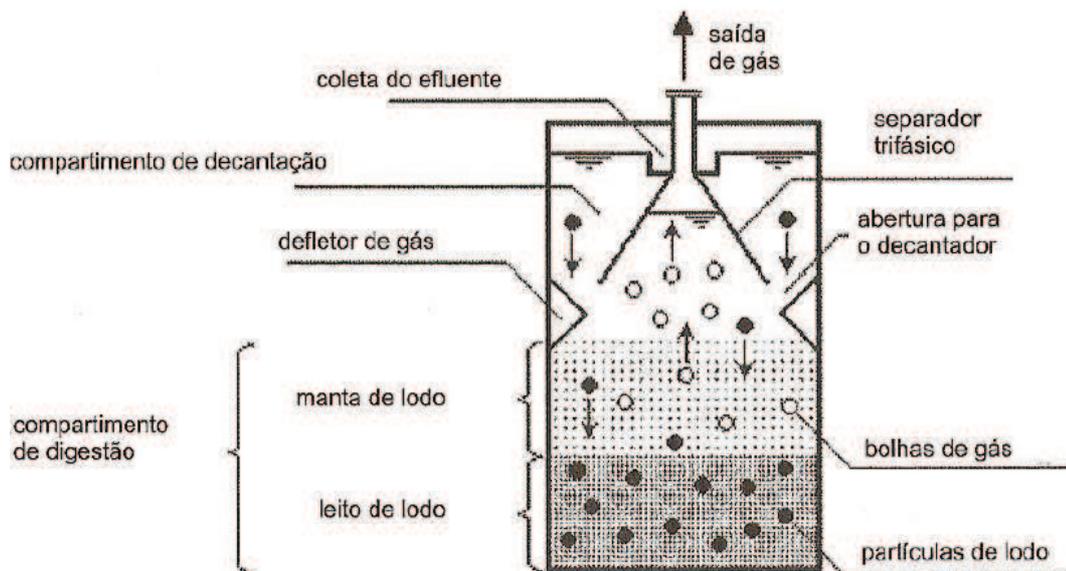
Fonte: Raisi (2009)

A digestão anaeróbia no tratamento das águas residuárias (esgoto) é uma tecnologia que se adapta muito bem às condições econômica e climática brasileiras, em que é necessária a utilização de técnicas que associem baixo custo e simplicidade operacional, além do que essa tecnologia é favorecida em países de clima tropical. O reator de fluxo ascendente, que é uma tecnologia relativamente moderna, conhecida como reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) é um excelente aparato para o tratamento das águas residuárias e para a obtenção de biogás com elevado poder calorífico. A Figura 30 apresenta um desenho esquemático de como funciona o reator UASB. A aplicabilidade da tecnologia da digestão anaeróbia em reatores UASB depende muito da temperatura do esgoto, devido à baixa atividade dos microrganismos anaeróbios em temperaturas abaixo de

300 K. Portanto, devido ao esgoto doméstico ser bem mais diluído que efluentes industriais, o aquecimento do reator para o tratamento do esgoto para aumentar a taxa de geração de biogás é inviável (LOBATO, 2011).

É importante informar que no biogás também é encontrado outros gases como oxigênio, vapor d'água, monóxido de carbono e sulfeto de hidrogênio (H_2S), sendo esse último um grande problema para aplicação do biogás em sistemas térmicos de combustão. O H_2S é um gás incolor, de cheiro desagradável, altamente corrosivo e, mesmo em baixas concentrações pode ser letal, dependendo das condições do ambiente confinado e do tempo de exposição.

Figura 30 — Desenho esquemático da obtenção do biogás de águas residuais pelo reator UASB



Fonte: Lobato (2011)

Tabela 10 — Composição do biogás proveniente de águas residuais

Componentes	%
Metano	55 – 65
Dióxido de Carbono	35 – 45
Nitrogênio	1

Fonte: Raisi (2009)

Gás Natural

No intuito de melhorar a qualidade do ar, reduzir as emissões de gases que poluem o ambiente e causam danos à saúde das pessoas, e diminuir a dependência dos combustíveis fósseis mais poluentes (como petróleo e carvão), várias aplicações têm sido realizadas com o gás natural. Esse combustível, que apresenta uma grande reserva comparada com a do petróleo cru, tem um alto poder calorífico e polui menos o meio ambiente quando queimado. A qualidade do gás natural depende da fonte de onde ele é extraído. Ele pode ser extraído dos campos de petróleo, sendo chamado de gás associado, ou pode ser extraído dos campos de gás, chamado de gás não associado. Gás associado é geralmente mais pesado e é processado através de técnicas de refrigeração ou absorção de petróleo (HAJBABAEI et. al., 2013).

O uso do gás natural tratado (removidas as partes pesadas) em usinas termelétricas é geralmente usado através de processos de combustão convencional, para gerar energia elétrica. Entretanto, a queima desse combustível resulta em significantes quantidades de NO_x nos produtos de combustão. A produção de NO_x está ligada diretamente a altas temperaturas de combustão. Quanto maior a temperatura de combustão, maior será a formação de NO_x . (LI et. al., 2014). Nas caldeiras convencionais, usando gás natural como combustível a temperatura de combustão pode chegar aos 2300 K, se queimado na razão ar-combustível estequiométrica, podendo produzir elevados índices de emissões de NO_x .

Existem algumas jazidas de petróleo, descobertas há pouco tempo em águas profundas, na costa brasileira da região sudeste, como a bacia de Santos e

Tupi, onde o petróleo se encontra abaixo de uma extensa camada, chamada camada do Pré-Sal. Nessas reservas, existem gases provenientes do petróleo que já se encontram com elevadas concentrações de CO_2 e H_2S . Acredita-se que grandes poços de petróleo encontrados na camada de Pré-Sal produzam gás natural com elevado teor de H_2S e CO_2 , alguns chegando a apresentar 3% de H_2S em sua composição. (CAMELO, 2012)

A composição do gás natural encontrada nos poços de petróleo é variada. O gás natural possui diferentes hidrocarbonetos em que o hidrocarboneto predominante nessa composição é o metano, além do dióxido de carbono e do sulfeto de hidrogênio citado acima, possui também outros compostos de enxofre, vapor d'água e outras impurezas. A comercialização do gás natural diretamente dos poços de petróleo não é permitida pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). A especificação do gás para comercialização e uso são ditadas pela Portaria Nº 41, de 15 de abril de 1998, emitida pela ANP e os limites são:

- Poder calorífico superior (PCS) a 20 °C e 1 atm: 36872 a 42738 kJ/m³
- Densidade relativa ao ar a 20 °C: 0,55 a 0,69
- Enxofre total: 80 mg/m³ máximo
- H_2S : 20 mg/m³ máximo
- Enxofre total: 80 mg/m³ máximo
- CO_2 : 2% em volume máximo
- Inertes: 4% em volume máximo

Considerações sobre o H_2S

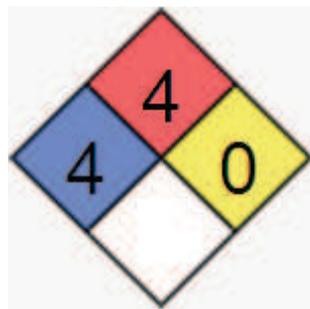
Na natureza, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) é abundantemente encontrado nos campos de petróleo e gás natural, nas águas subterrâneas, nas zonas pantanosas, nas jazidas de sal, carvão e minérios sulfatados e nas emissões de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos (MAINIER e VIOLA, 2005). Além

disso, ele é gerado também em alguns processos industriais, que liberam esse gás para o meio ambiente.

Embora o H_2S não seja responsável pelo efeito estufa ele pode acarretar sérios danos a saúde se for inalado mesmo em pequenas quantidades e, por consequências de algumas reações, pode produzir o dióxido de enxofre, principal responsável pela chuva ácida, e o ácido sulfúrico em produtos de combustão.

A Figura 31 é conhecida como diagrama de Hommel, ou diamante do perigo, e indica o nível de periculosidade de alguns produtos químicos. Neste caso, especificamente, é indicado com relação ao sulfeto de hidrogênio. As cores azul, vermelha e amarela, indicam o perigo à saúde, o nível de inflamabilidade e reatividade, respectivamente. A cor branca indica riscos específicos, que no caso do H_2S , não está enquadrado nenhum. Os números vão de 0 (mínimo) ao 4 (máximo) (LINDE GAS, 2004) O caso do possuir o valor zero para reatividade quer dizer que em temperaturas ambientes o gás é estável, não havendo reação espontânea. Este diagrama mostra a importância de se operar cuidadosamente o sulfeto de hidrogênio.

Figura 31 — Diagrama de Hommel para o sulfeto de hidrogênio (H_2S)



Fonte: Linde Gas (2004)

Atualmente, um dos maiores problemas na extração de petróleo e gás natural da camada do pré-sal é a grande quantidade de sulfeto de hidrogênio encontrada nesse gás. O H_2S é indesejável no processo de queima de combustível por danificar os equipamentos por conta da sua natureza corrosiva, por também reagir com a água produzida na combustão, gerando o ácido sulfúrico nos produtos, como mencionado anteriormente. Devido a esses empecilhos causados pela

quantidade excessiva do H₂S, aplica-se o pré-tratamento (purificação) do gás natural antes que ele seja destinado ao processo de combustão.

O processo de filtração ou purificação do gás natural para a remoção do H₂S é bastante complexo, caro e o gás não é aproveitado; sem destinação racionalizada. Deve ser lembrado também que o processo de manusear grande quantidade desse gás é muito perigoso, por ser letal, de forma semelhante ao que ocorre no processo de purificação do biogás. A Tabela 11 mostra alguns acidentes que ocorreram ao longo do tempo envolvendo processos de separação do sulfeto de hidrogênio.

Tabela 11 — Descrição de acidentes com Sulfeto de Hidrogênio

Local/Data	Descrição resumida	Intoxicações	Mortes
Poza Rica, México - 1950	Falha operacional em planta de remoção de H ₂ S em gás natural	320	22
Texas, EUA – 1969	Vazamento em refinaria de petróleo	6	3
Maine, EUA – 1971	Transferência de sulfeto de sódio para um tanque de ácido crômico	-	6
Chicago, EUA – 1978	Vazamento originário da reação de sulfeto com ácido crômico	6	3
Genova, Itália – 1978	Vazamento originário da reação de sulfeto com ácido crômico	29	8
Texas, EUA - 1979	Vazamento em refinaria de petróleo	10	2

Fonte: Mainier e Viola (2005)

ANEXO II – FOTOS DOS COMPONENTES DOS PROTÓTIPOS DE QUEIMADOR POROSO

Figura 32 — Vista superior do isolamento do tubo de quartzo



Figura 33 — Acoplamento do fio resistivo para aquecimento do meio



Figura 34 — Configuração do fio resistivo no tubo de quartzo



Figura 35 — Cromatógrafo de gás



Figura 36 — Trocador de calor



Figura 37 — Trocador de calor após experimentos no queimador



Figura 38 — Tubo de exaustão dos gases de combustão do queimador



Figura 39 — Vista superior do tubo de exaustão de gases de combustão



Figura 40 — Isolamento do tubo de quartzo



Figura 41 — Desumidificador



Figura 42 — Configuração da caldeira antes de ser fechada



Figura 43 — Configuração da caldeira e instrumentos de medição



Figura 44 — Configuração do queimador poroso com lança-chamas



Figura 45 — Detector de gases Dräger

