



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

AMANDA RAFAELE SERPA CAMELO

**COMBUSTÃO DO BIOGÁS E DO GÁS NATURAL COM ELEVADAS
CONCENTRAÇÕES DE H₂S E CO₂ EM CALDEIRA DE QUEIMADOR POROSO**

FORTALEZA

2012

AMANDA RAFAELE SERPA CAMELO

COMBUSTÃO DO BIOGÁS E DO GÁS NATURAL COM ELEVADAS
CONCENTRAÇÕES DE H₂S E CO₂ EM CALDEIRA DE QUEIMADOR POROSO

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de concentração: Energias Renováveis da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos

FORTALEZA

2012

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

- C189c Camelo, Amanda Rafaela Serpa.
 Combustão do biogás e do natural com elevadas concentrações de H₂S e CO₂ em caldeira de
 queimador poroso. / Amanda Rafaela Serpa Camelo. – 2012.
 116 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, 2012.
 Área de concentração: Energias Renováveis
 Orientação: Prof. Dr. William Magalhães Barcellos

1. Engenharia Mecânica. 2. Biogás. 3. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

CDD 620.1

AMANDA RAFAELE SERPA CAMELO

**COMBUSTÃO DO BIOGÁS E DO GÁS NATURAL COM ELEVADAS
CONCENTRAÇÕES DE H₂S E CO₂ EM CALDEIRA DE QUEIMADOR POROSO**

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de concentração: Energias Renováveis da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Aprovada em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Edson Bazzo
Universidade Federal de Santa Catarina

Profª. Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez
Universidade Federal do ABC

*Aos meus queridos pais,
Maria Cleonice e Francisco Orlando.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre repor minhas forças e me fazer superar todos os obstáculos.

Ao Prof. Dr. William Barcellos, pela orientação e amizade durante a realização desta dissertação;

Aos meus pais, pelo apoio essencial durante toda minha vida, pois sem eles o percurso até essa conquista seria muito mais difícil.

Ao meu amado Heladio, pela paciência e compreensão neste período tão importante de minha vida.

Aos integrantes do LACER (Laboratório de Combustão e Energias Renováveis): João, Rafael, Hilário, Samuel, Lucas e Patrick, e, em especial, Welkson e Luís Carlos, cujas ajudas foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

A CAPES, pela concessão da bolsa que me permitiu o desenvolvimento do projeto;

Ao Joacir e ao pessoal da Oficina Polares, pelo trabalho de confecção das peças;

Ao Alberto e à Engetérmica, pelo constante apoio na cessão de válvulas e do analisador de gases;

Ao Silvano e à Cagece, pelo empréstimo do analisador de H₂S.

“Ama-se mais o que se conquista com
esforço.”

(Benjamin Disraeli)

RESUMO

O aproveitamento do biogás e do gás natural (GN) com elevadas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) e de sulfeto de hidrogênio (H_2S), através de sistemas térmicos de combustão convencionais, pode resultar em instabilidade de reação ou, até, apagamento da frente de chama, sob risco de avarias irreversíveis para estrutura física dos equipamentos, devido aos ácidos corrosivos decorrentes da reação. Ainda, altas concentrações desses contaminantes favorecem a ocorrência de elevados índices de gases poluentes nos produtos, a exemplo de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não queimados (HC), dentre outros. Por essa razão, um estudo experimental foi realizado com base na aplicação de uma tecnologia de combustão não-convencional, a Combustão de Filtração, a fim de lidar com esses combustíveis de baixa qualidade. O aparato experimental empregado nessa pesquisa consiste de uma caldeira porosa de escoamento recíproco, em que seu queimador é preenchido completamente por esferas cerâmicas de alumina (Al_2O_3), formando uma matriz porosa inerte, que envolve os trocadores de calor da caldeira. O processo de queima de ambos os combustíveis foi investigado sob condições extremas de operação, em termos de misturas ar-combustível ultra-pobres. Como suporte para interpretação dos fenômenos do processo, foi aplicado um modelo numérico de simulação, que considera o mecanismo de oxidação do metano em um meio poroso, adaptado para identificar os efeitos químicos de uma alta concentração de CO_2 sobre a reação. A influência dos principais parâmetros de operação, razão de equivalência e velocidade da mistura ar-combustível, sob os produtos de combustão e sob a instabilidade de reação foi estudada teórica e experimentalmente. Os resultados mostram excelente estabilidade operacional da caldeira com emissões ultra-baixas de CO e NO_x , inferiores a 1 ppm para razões de equivalência menores que 0,6, e com eficiência de queima do H_2S de mais de 99%.

Palavras-chave: Biogás e GN com H_2S e CO_2 , combustão de filtração, ultra-baixa emissão de CO e NO_x .

ABSTRACT

The use of biogas and natural gas (GN) with high concentrations of carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S) through conventional combustion thermal systems can result in reaction instability or flame front quenching, under risk of irreversible damages to the physical structure of a piece of equipments, due to corrosive acids remaining from reaction. Furthermore, high concentrations of these contaminants favor the occurrence of high pollutant levels in the products, like carbon monoxide (CO) and unburned hydrocarbon (HC), among others. Therefore, an experimental study was performed with basis on the application of a non conventional combustion technology, Filtration Combustion, in order to deal with these low-quality fuels. The experimental apparatus employed in this research consists of a reciprocal flow porous boiler, in which its burner is completely filled by ceramic spheres of alumina (Al₂O₃), forming an inert porous matrix, which involves boiler's heat exchangers. The burning process of both the fuels was investigated under extreme operation conditions, in terms of ultra-lean fuel-air mixtures. As support for interpretation of the process phenomena, a numerical simulation model was applied, which takes in account the methane oxidation mechanism in a porous medium, adapted to identify the chemical effects of a high CO₂-concentration on the reaction. The influence of the main operation parameters, equivalence ratio and gas flow velocity, on combustion products and on reaction stability was studied theoretically and experimentally. The results have shown excellent boiler operation stability with ultra-low emissions of NO_x and CO, less than 1 ppm for equivalence ratios inferior to 0.6, and with the H₂S-burning efficiency overcoming 99%.

Keywords: NG and biogas with H₂S and CO₂, filtration combustion, ultra-low CO and NO_x emissions

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Perfil de Distribuição de Temperatura da Combustão de Filtração do metano em relação à Combustão Adiabática em função da razão de equivalência.....	7
Figura 2 - Propagação da Onda de Combustão de Filtração.....	10
Figura 3 - Propagação de ondas de combustão de filtração (O gráfico é qualitativo).....	14
Figura 4 - Reservas Provadas de GN no Brasil.....	23
Figura 5 - Distribuição de temperatura para diferentes valores de Φ , $v_{gf} = 0,20$ m/s.....	29
Figura 6 - Temperatura de Chama Adiabática de Biogás de Aterro Sanitário.....	30
Figura 7 - Velocidade de Chama Adiabática de Biogás de Aterro Sanitário.....	31
Figura 8 - Emissões de CO e NO _x para misturas CH ₄ /CO ₂	32
Figura 9 - Temperaturas Adiabática e de Combustão.....	33
Figura 10 - Velocidade da Onda de Combustão em função da Razão de Equivalência.....	34
Figura 11 - Composição Experimental dos Produtos da Combustão.....	35
Figura 12 - Bancada de Testes com todos os Instrumentos.....	38
Figura 13 - Diagrama do Sistema água-vapor (instrumentos de controle).....	40
Figura 14 - Escoamento da mistura ar-combustível no sistema recíproco (a) Primeira Metade do Meio Ciclo (b) Segunda Metade do Meio Ciclo.....	41
Figura 15 - Interface gráfica do programa <i>LabView</i> para os experimentos.....	46
Figura 16 - Esquema do Sistema de Análise de Emissões instalado no LACER.....	49
Figura 17 - Diagrama h-T a pressão constante da Temperatura Adiabática de Chama.....	64
Figura 18 - Perfil de distribuição de temperatura variando Φ , $v_{gf} = 0,20$ m/s. (Gás Simulado “B”).....	67
Figura 19 - Perfil de distribuição de temperatura variando Φ , $v_{gf} = 0,20$ m/s. (Gás Simulado “A”).....	68
Figura 20 - Perfil de distribuição de temperatura variando Φ , $v_{gf} = 0,20$ m/s.(Biogás).....	69
Figura 21 - Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30$ m/s – numérica e experimental (Metano).....	70
Figura 22 - Emissões de NO _x para $v_{gf} = 0,30$ m/s – numérica e experimental (Metano).....	70
Figura 23 - Emissões de NO _x para $v_{gf} = 0,20$ m/s – numérica e experimental (Metano e Biogás).....	71
Figura 24 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,50$	72
Figura 25 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,30$	73
Figura 26 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,50$	73

Figura 27 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,80$	74
Figura 28 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,10$	75
Figura 29 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,30$	76
Figura 30 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,50$	76
Figura 31 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,80$	77
Figura 32 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,30$	78
Figura 33 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,50$	78
Figura 34 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,80$	79
Figura 35 - Emissões de NOx para ambas v_{gf} – experimental biogás	80
Figura 36 - Emissões de NOx para ambas v_{gf} – experimental gás simulado “A”	80
Figura 37 - Emissões de NOx para $v_{gf} = 0,30\text{m/s}$ – experimental gás simulado “A” e metano.....	81
Figura 38 - Emissões de NOx para $v_{gf} = 0,20\text{m/s}$ – experimental gás simulado “A” e biogás	82
Figura 39 - Emissões de NOx para $v_{gf} = 0,20\text{m/s}$ – experimental gás natural e biogás.	82
Figura 40 - Dados experimentais relativos às Emissões de NO _x para $v_{gf} = 0,20\text{ m/s.l}$	83
Figura 41 - Emissões de CO para ambas v_{gf} – experimental metano	84
Figura 42 - Emissões de CO para ambas v_{gf} – experimental biogás.....	84
Figura 43 - Emissões de CO para ambas v_{gf} – experimental gás natural.....	85
Figura 44 - Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30\text{m/s}$ – experimental metano e biogás	86
Figura 45 - Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30\text{m/s}$ – experimental gás simulado “A” e metano.....	87
Figura 46 - Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30\text{m/s}$ – experimental gás natural e biogás.	88
Figura 47 - Dados experimentais relativos às Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30\text{ m/s}$	89
Figura 48 - Emissões de H ₂ S para ambas v_{gf} – experimental gás simulado “A”	90
Figura 49 - Fluxograma do código <i>One-Step</i>	106
Figura 50 - Fluxograma do código <i>Multi-Step</i>	107
Figura 51 - Análise de gases $v_{gf} = 0,30\text{ m/s}$ – Gás Natural.....	109
Figura 52 - Análise de gases $v_{gf} = 0,30\text{ m/s}$ – Biogás.....	109
Figura 53 - Rotômetros de gás (esquerda) e Rotômetros de ar (direita)	110
Figura 54 - Analisador de NO _x	111
Figura 55 - Analisador de CO	111
Figura 56 - Analisador de H ₂ S	112
Figura 57 - Sistema de Desumidificação de Gases da Exaustão	112

Figura 58 - Bomba de Vácuo Sistema de Análise de Emissões.	113
Figura 59 - Bomba de Vácuo Sistema de Análise de Emissões	113
Figura 60 - Vista Geral da Bancada	114
Figura 61 - Trocadores de Calor (Desmontagem para manutenção).	114
Figura 62 - Esferas de Alumina (Desmontagem para manutenção)	115
Figura 63 - Caldeira após retirada dos trocadores (Manutenção)	115
Figura 64 - Vista Superior da Caldeira desmontada para manutenção.	116
Figura 65 - Vista interna da Caldeira (Desmontagem para manutenção).....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Amostragem da Composição do Biogás do LCCV	19
Tabela 2 - Composição básica do biogás de aterro.....	20
Tabela 3 - Propriedades físicas do metano, gás carbônico e gás sulfídrico.....	21
Tabela 4 - Efeito do Sulfeto de Hidrogênio no Seres Humanos.....	25
Tabela 5 - Composição de Objeto de Estudo: Metano Técnico.....	26
Tabela 6 - Composição de Objeto de Estudo: Biogás LCCV.....	26
Tabela 7 - Composição de Objeto de Estudo: Gás Natural Veicular.....	27
Tabela 8 - Composição de Objeto de Estudo: Gás Simulado "A".....	27
Tabela 9 - Composição de Objeto de Estudo: Gás Simulado "B".....	27
Tabela 10 - Composição do gás natural adotada para efeito de cálculos.....	51
Tabela 11 - Seqüência de Testes para Biogás e Gás Natural Veicular.....	52
Tabela 12 - Vazões de Gás Natural Veicular e Ar para a realização dos testes.....	55
Tabela 13 - Vazões de Biogás e Ar para a realização dos testes.....	55
Tabela 14 - Seqüência de Testes para Gás Simulado "A".....	56
Tabela 15 - Vazões de Gás Simulado "A" e Ar para a realização dos testes.....	57
Tabela 16 - Vazões de Gás Simulado "B" e Ar para a realização dos testes.....	58
Tabela 17 - Valores brutos das amostras da análise cromatografia gasosa.....	108
Tabela 18 - Porcentagem de cada amostra da análise cromatografia gasosa.....	108

LISTA DE SÍMBOLOS

A	–	Área	$[m^2]$
A_{pf}	–	Fator pré-exponencial de Arrhenius	$[s^{-1}]$
c_p	–	Calor específico	$[J/kg\cdot K]$
d_{ex}	–	Diâmetro do trocador de calor	$[m]$
D	–	Coefficiente de difusão de massa e calor / Diâmetro	$[m^2/s] / [m]$
D_{ax}	–	Coefficiente de dispersão axial	$[m^2/s]$
D_{im}	–	Coefficiente de difusão média da mistura	$[m^2/s]$
E_{act}	–	Energia de ativação	$[J/kg]$
f	–	Função genérica	
F	–	Fator de troca radiativa	
h	–	Vetor de correção	
h_{fg}	–	Entalpia de vaporização	$[J/kg]$
h_v	–	Coefficiente volumétrico de convecção	$[W/m^2\cdot K]$
h_{reac}	–	Entalpia de reação por unidade de massa	$[J/kg]$
H	–	Entalpia	$[J/kg]$
J	–	Jacobiano	
k	–	Condutividade térmica	$[W/m\cdot K]$
l_{ex}	–	Comprimento do trocador de calor	$[m]$
L	–	Comprimento do reator	$[m]$
\dot{m}	–	Vazão mássica	$[kg/s]$
N	–	Número	
n_{gridp}	–	Número de pontos da malha	
Nu	–	Número de Nusselt	
p	–	Pressão	$[Pa]$
PCI	–	Poder calorífico inferior	$[kJ/kg]$
PM	–	Peso molecular	
Pr	–	Número de Prandtl	
\dot{Q}	–	Potência	$[W]$
q_{reac}	–	Taxa de calor de reação	$[W/m^3]$

Re	–	Número de Reynolds	
R _u	–	Constante universal do gás perfeito	[J/kmol-K]
T	–	Temperatura	[K]
v _g	–	Velocidade intersticial do gás	[m/s]
v _{gf}	–	Velocidade do escoamento dos gases	[m/s]
V	–	Velocidade de difusão	[m/s]
x	–	Coordenada espacial na linha de centro	[m]
t	–	Coordenada temporal	[s]
W	–	Taxa volumétrica de geração de produtos	[kg/m ³ -s]
W _{i,j}	–	Função peso	
y _p	–	Fração mássica de produtos	

Letras gregas:

β	–	Coefficiente de perda de calor	[W/m ³ -K]
γ	–	Fração mássica	
Γ	–	Parâmetro de controle da função peso	
ε	–	Porosidade	
η	–	Eficiência	
λ	–	Limite normalizado para linearização do erro	
ξ	–	Fator de <i>damping</i> numérico	
ρ	–	Densidade	[kg/m ³]
σ	–	Constante de Stephan-Boltzmann	[W/m ² -K ⁴]
Φ	–	Razão de equivalência	

Sub-índices:

0	–	entrada / ambiente
ad	–	adiabática
al	–	alumina
CH ₄	–	metano

cw	–	onda de combustão
ex	–	extração de calor
exch	–	trocadores de calor
g	–	gás
guess	–	condição inicial
H ₂ O	–	água
i	–	i-ésimo ponto
j	–	j-ésimo ponto
losses	–	perdas de calor
max	–	máximo
min	–	mínimo
mist	–	mistura ar-combustível
O ₂	–	oxigênio
N ₂	–	nitrogênio
quim	–	químico
r	–	radiação
s	–	sólido
species	–	espécies químicas
unk	–	incógnitas
unkf	–	funções incógnitas
VC	–	volume de controle
wall	–	parede

Abreviaturas:

CF	–	Combustão de Filtração
CQPFR	–	Caldeira de Queimador Poroso de Fluxo Recíproco
LCCV	–	Líquido da Casca do Coco Verde
VARIAC	–	Variador de Tensão de Corrente Alternada
UASB	–	Manta de Lodo Anaeróbico de Fluido Ascendente

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTOS DA TECNOLOGIA DE BASE.....	5
3.1 – Combustão de Filtração.....	5
3.2 – Queimador Poroso de Fluxo Recíproco.....	13
CAPÍTULO 4 - OBJETO DE ESTUDO - COMBUSTÍVEL DE ELEVADO TEOR DE H ₂ S E CO ₂	16
4.1 - Considerações sobre o Biogás.....	18
4.2 - Considerações sobre o Gás Natural.....	22
4.3 - Especificações das Amostras de Teste (Objetos de Estudo).....	26
CAPÍTULO 5 - METODOLOGIA.....	28
5.1 - Citações Bibliográficas de Referência.....	28
5.2 - Aparato Experimental.....	37
5.2.1 - Caldeira Superadiabática.....	37
5.2.2 - Sistema de Aquisição de Dados.....	43
5.2.3 - Monitoramento de Emissões.....	47
5.3 - Estudo Experimental.....	49
5.3.1 - Procedimento de Operação da Caldeira: “ <i>Start-up</i> ”.....	49
5.3.2 - Ensaio com Gás Natural Veicular.....	50
5.3.3 - Ensaio com Biogás do LCCV.....	55
5.3.4 - Ensaio com Gás Simulado "A".....	56
5.3.5 - Ensaio com Gás Simulado "B".....	57
5.4 - Estudo Teórico do Processo.....	58
5.4.1 - Modelo de Simulação de Queimador Poroso de Fluxo Recíproco.....	58
5.4.2 - Análise Teórica da Combustão.....	61
5.4.3 - Análise Termodinâmica: Balanço de Energia.....	64
CAPÍTULO 6 - ANÁLISES E DISCUSSÕES.....	66
6.1 - Resultados de Simulações.....	66
6.2 - Análise de Experimentos.....	71
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
ANEXOS.....	97

Capítulo 1- Introdução

O modelo econômico e o estilo de vida da sociedade moderna funcionam segundo processos complexos, que demandam grande disponibilidade e abastecimento adequado de energia, sobretudo, envolvidos de sustentabilidades econômica e ambiental. De acordo com Hinrichs e Kleinbach (2003), a energia é um dos principais constituintes do desenvolvimento sócio-econômico, indispensável para criar bens e fornecer serviços a partir de recursos naturais.

De acordo com estimativas da EIA (Agência Internacional de Energia) os combustíveis fósseis representam cerca de 86% de toda a energia primária produzida no mundo, em que o petróleo representa 36,8%, o carvão mineral 26,6% e o gás natural 22.9%. Entretanto, com base em Silva e Cavaliero (2004), no Brasil, tem sido incentivada a geração de energia a partir de fontes renováveis, onde os modelos de aproveitamento dos recursos energéticos estão em uma fase de constante transformação, experimentando novas tecnologias. Segundo o Balanço Energético Nacional (Ministério de Minas e Energia, 2003), mais de 40% da matriz energética do Brasil é renovável, enquanto a média mundial não chega a 14%, em que se constata contribuições da energia hídrica (maior percentual), seguida da biomassa (álcool e biodiesel) e, logo depois, a eólica (em pequena escala). Até bem pouco tempo, o apelo ambiental era o único argumento utilizado para incentivar tal política de desenvolvimento. Com a crise da energia elétrica e o plano de racionamento de 2001, voltou-se a atenção para outro fator importante: a necessidade de diversificar as fontes de energia.

No entanto, visualiza-se ainda que as próximas décadas sejam fortemente marcadas pela dependência energética dos combustíveis fósseis. 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), renovaram o fôlego para manter essa dependência, em que as estimativas de produção de petróleo, em curto prazo, são da ordem de 55 bilhões de barris. Muito embora, alguns indicativos sobre essas jazidas, veiculados por órgãos governamentais, apontem elevadas concentrações de dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) no gás associado da camada Pré-

Sal (AMARAL, 2009). Acredita-se que isso pode postergar o aproveitamento prático, especialmente do gás natural, considerando as tecnologias convencionais disponíveis, em termos de sistemas de geração de energia e/ou de sistema de transporte. Por outro lado, algumas lideranças do Governo Federal têm declarado que essa imensa jazida do Pré-Sal é quem subsidiará o processo contínuo de mudança da matriz energética nacional, no sentido de uma maior participação das energias renováveis, para os próximos 25 anos.

Neste contexto, a biomassa tem sido considerada como um dos recursos de energia renovável de maior potencial, sendo alvo de interesse 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. Apesar de que, segundo Ensinas (2003), a disposição final desses resíduos (em geral, de forma inadvertida) tem se tornado um dos graves problemas ambientais enfrentados, especialmente nos grandes centros urbanos em todo o planeta, agravado também pelo consumo de bens descartáveis. Além do que, os índices de emissões de material particulado, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e outros; obtidos através da queima direta da biomassa *in natura* em sistemas térmicos de combustão conhecidos, já não atendem os requisitos atuais dos regulamentos internacionais de emissão de poluentes.

Uma alternativa promissora (historicamente difundida) para lidar com a biomassa tem sido o tratamento anaeróbio dos resíduos orgânicos em decomposição 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 Europeia, 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).

Entretanto, 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 H₂S e CO₂, 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. A priori, é possível visualizar algumas soluções passíveis de ser implementadas, em médio ou longo prazo, quais sejam: i) Seqüestro desses contaminantes por processos físico-químicos de separação, com uma destinação específica para esses contaminantes; ii) Investimento em tratamento/proteção dos materiais dos componentes mecânicos dos sistemas térmicos de combustão, a um custo exageradamente elevado e sob o risco de baixa durabilidade; iii) Desenvolvimento de tecnologias não convencionais que implementem novos conceitos de combustão/processo térmico, o que se entende, a princípio, como algo de um futuro longínquo.

O presente trabalho surge, então, como uma proposta alternativa de engenharia que emprega uma tecnologia de combustão não convencional, a Combustão de Filtração (CF), para queimar esses combustíveis na forma *in natura*, proporcionando sustentabilidades econômica e ambiental ao processo. O trabalho se restringe a um estudo experimental comparativo de combustão, aplicado a diferentes combustíveis, utilizando uma caldeira de queimador poroso de escoamento recíproco, desenvolvida no Laboratório de Combustão e Energia Renováveis – LACER da Universidade Federal do Ceará (BARCELLOS, W.M. *et al.*, 2006). Como base nessa tecnologia, reconhecida como “limpa” pelos baixos índices de emissões de NO_x e CO normalmente obtidos (KENNEDY, L.A. *et al.*, 1999), propõe-se uma forma eficaz e barata de lidar com esses gases contaminantes, em questão, visando o desenvolvimento de novas tecnologias/equipamentos voltados a sistemas de geração de energia e aos meios de transporte.

Capítulo 2 – Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é demonstrar experimentalmente que a Combustão de Filtração (CF) é um processo eficaz para lidar com combustíveis de baixo poder calorífico e de elevadas concentrações de CO₂ e H₂S, a exemplo do biogás de aterro sanitário (e certos tipos de reatores biológicos) ou do gás natural das reservas do Pré-Sal. Faz parte do escopo deste objetivo empregar uma caldeira de queimador poroso de escoamento recíproco para servir como o sistema térmico de estudo, por ser uma tecnologia baseada na CF.

Quanto aos objetivos específicos deste projeto de pesquisa, cabe citar algumas demandas:

- Análise comparativa de desempenho dos combustíveis de interesse em relação a combustíveis conhecidos e/ou testados, enquanto objetos de estudo;
- Verificação da influência dos principais parâmetros de operação: velocidade da mistura ar-combustível, razão de equivalência, identificando as instabilidades de processo.
- Identificação de limites de inflamabilidade em função do tipo de combustível e da concentração de contaminantes;
- Comparação entre perfis de distribuição de temperatura e níveis de emissões gerados para cada combustível, respeitando as condicionantes de processo, com apoio de estudo teórico por simulação;
- Readequação da estrutura laboratorial, testando a operacionalidade dos sistemas da caldeira e acessórios/periféricos para diferentes combustíveis;

Capítulo 3 - Fundamentos da Tecnologia de Base

3.1 Combustão de Filtração

A tecnologia de base que está sendo empregada no desenvolvimento deste projeto de pesquisa está calcada na “Combustão de Filtração” (CF), também conhecida como “Combustão em Meios Porosos”. Basicamente, CF é o processo de combustão ocorrendo nos interstícios de uma matriz porosa, que preenche completamente a câmara de combustão da caldeira, modificando significativamente os fenômenos de transferência de calor presentes no processo.

A CF caracteriza-se por um processo de recuperação de calor internamente auto-organizado, em que a combustão de uma mistura ar-combustível em um meio poroso difere significativamente da chama homogênea. Segundo Kennedy *et al.*, (1995), essa diferença pode ser atribuída a dois principais fatores: i) a superfície interna altamente desenvolvida do meio poroso, o que resulta em transferência de calor eficiente entre o gás e o sólido; e ii) a difusão efetiva da mistura de gases fluindo no meio poroso, favorecendo a transferência de calor. O calor da reação é armazenado quase que totalmente no meio poroso, e a parte da energia gerada no processo, que seria normalmente liberada pela exaustão com os gases de descarga, é re-circulada na câmara de combustão (através do meio poroso). O meio poroso funciona como um armazenador de calor, recirculando-o para a mistura nova que está chegando à zona de reação. Ele armazena essa energia, da qual parte é absorvida por condução e radiação em regiões próximas a zona de reação, e parte é transportada por convecção através dos gases de combustão. Ao passar por um meio poroso, esses gases realizam uma intensa transferência de calor, segundo Hannamura *et al.*, (1993).

Contarin *et al.*, (2003) puderam constatar que a presença de uma fase sólida de alta condutividade e alta capacidade térmica possibilita a combustão porosa ocorrer nas vizinhanças dos trocadores de calor. A matriz porosa é capaz de reter o calor produzido pela reação e transferi-lo para o corpo frio (trocador de calor), favorecendo a extração de

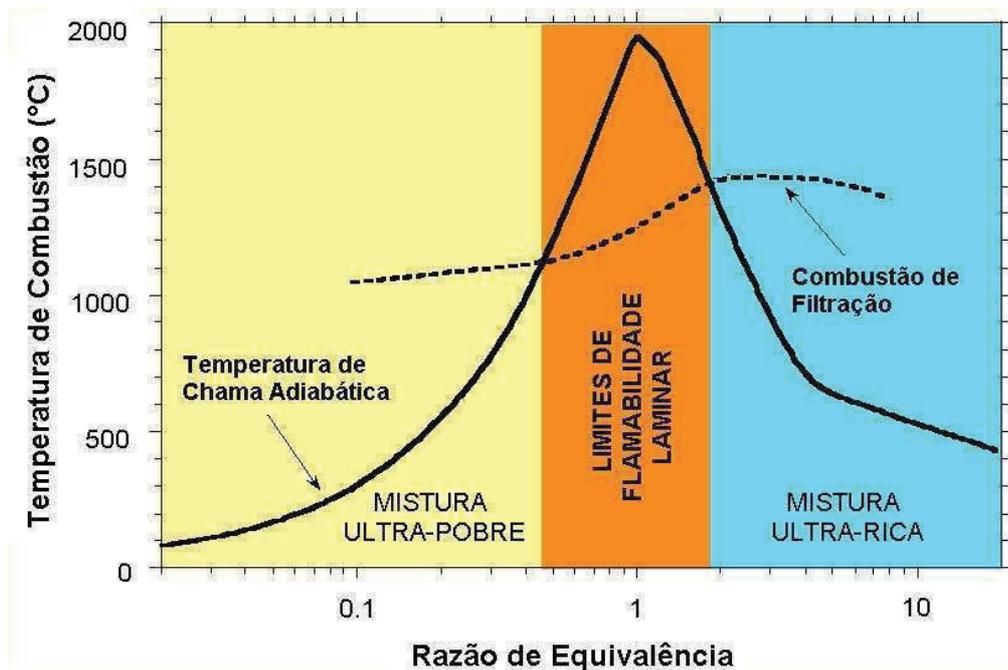
calor da reação. A transferência de calor intersticial promove um baixo grau de não-equilíbrio térmico entre as fases gás e sólida, permitindo que a onda térmica acople com a onda de combustão. Isso é caracterizado como o regime de baixa velocidade, como definido por Babkin (1993). Segundo Bingue *et al.*, (2002), a propagação da onda de combustão, em sentido contrário ou em sentido coincidente ao do escoamento da mistura ar-combustível, depende da razão de equivalência e da velocidade do escoamento da mistura empregada na reação. Isso define, respectivamente, os regimes de operação subadiabático e superadiabático. Duas zonas de reação afastam-se uma da outra em direção às extremidades do reator, que propicia uma transferência de calor intensa nas proximidades dos trocadores de calor.

A CF em queimadores de caldeiras e aquecedores estende consideravelmente os limites de inflamabilidade da mistura ar-combustível, até as regiões de misturas ultra-pobres ou ultra-ricas (em regiões de misturas de conteúdo de calor ultra-baixo), mantendo excelente estabilidade de reação, o que é impossível em queimadores convencionais, como mostra a Figura 1 (CONTARIN *et al.*, 2001). Os queimadores convencionais de mercado não chegam até os limites de inflamabilidade obtidos em laboratório, como mostrado nessa figura dedicada ao metano (faixa de razão de equivalência compreendida entre 0,45 e 1,7). Entretanto, aplicando um meio poroso é possível experimentar razões de equivalência ultra-baixas e ultra-ricas, atingindo valores surpreendentes: em torno de 0,1 e 10, respectivamente.

De um modo geral, os queimadores pré-misturados utilizam controles complexos para restringir as emissões. Alternativamente, a CF favorece um projeto simples de reator que promove a formação típica de um perfil de temperatura trapezoidal centralizado no queimador. É possível operar no regime superadiabático, na região onde o perfil de distribuição de temperatura em que a Combustão de Filtração apresenta valores superiores ao perfil de Temperatura de Chama Adiabática, em condições de misturas ultra-pobres ou ultra-ricas. Essas propriedades resultam em uma baixa temperatura-característica de menos de 1600 K, que propicia emissões ultrabaixas de NO_x e CO. Barcellos *et al.*, (2003), operando com metano técnico, obtiveram valores de emissão inferiores a 1 ppm de NO_x e a 0,5 ppm de CO, quando aplicadas razões de equivalência inferiores a 0.3.

Embora a temperatura de combustão possa exceder além da predição adiabática (faixas de equivalência ultra-ricas ou ultra-baixas), ela é sempre relativamente baixa, se comparada com as chamas homogêneas. Entretanto, a temperatura em um queimador poroso apresenta um perfil de distribuição aproximadamente linear, com pequena flutuação de valores, independentemente da razão de equivalência. Os efeitos combinados da baixa concentração de combustível na mistura e a baixa temperatura de combustão, fazem queimadores superadiabáticos capazes de produzir emissões ultra-baixas de NO_x e CO (BINGUE *et al.*, 2002). Além do mais, a extensão das condições operacionais à faixa de misturas ultra-pobres é extremamente atraente para aplicações que envolvem a queima de gases de rejeitos, que possuem baixo poder calorífico (como, por exemplo, ar de ventilação de minas de carvão).

Figura 1 - Perfil de distribuição de temperatura da Combustão de Filtração do metano em relação à Combustão Adiabática em função da razão de equivalência.



Fonte: Souza (2009).

Devido à natureza transiente da combustão em um queimador superadiabático, as temperaturas máximas mostram pouca sensibilidade à riqueza da mistura, geralmente na faixa de 1270 a 1670K (BARCELLOS *et al.*, 2006). A combustão pode ser mantida na

região ultra-pobre, com razões de equivalência tão baixas quanto 0,1, devido ao efeito superadiabático. No entanto, para razões de equivalência maiores, próximas da estequiometria, a combustão é subadiabática, como mostra a Figura 1.

Esforços em melhorar as técnicas existentes para extração de calor a partir da queima de combustíveis fósseis estão principalmente direcionados aos seguintes objetivos: diminuição de emissão de poluentes, melhora da eficiência e aumento da potência específica (potência por unidade de volume) do queimador (CONTARIN, 2001). De modo a aumentar simultaneamente a eficiência e reduzir o tamanho do queimador, a transferência de calor entre os produtos da reação (quentes) e um corpo frio (trocador de calor) precisa ser melhorada. Este resultado pode ser alcançado com o aumento da superfície do trocador de calor, modificando a sua morfologia ou aumentando turbulência e a velocidade do escoamento. Normalmente, aumentar a superfície de troca implica na desvantagem de aumentar o tamanho e o custo do sistema. Por outro lado, uma alta velocidade de escoamento implica em altas quedas de pressão.

Até onde as emissões de poluentes são relevantes, a redução da temperatura de combustão é uma das maneiras mais efetivas de limitar a produção de NO_x . Este objetivo pode ser alcançado com a inserção de uma espécie de sorvedouro de calor próximo à zona de combustão. Em queimadores de chama convencional, uma grande inconveniência aparece com essa estratégia: a presença de superfícies frias nas proximidades da zona de reação tende a propiciar o apagamento da chama, o que causa como consequência emissões de CO e hidrocarbonetos não queimados (CONTARIN, 2001).

No caso de um aquecedor de combustor de superfície (queimador superadiabático), as superfícies do trocador de calor estão envolvidas em uma matriz porosa. Devido à bem desenvolvida área interna e à intensa mistura do escoamento dos gases do meio poroso, a transferência de calor convectiva “gás-matriz porosa” é acentuada. Além do mais, na transferência de calor por condução e radiação presentes na fase sólida, alguma energia da zona de combustão “*recircula*” até a mistura não reagida, ajudando na estabilidade da chama. O corpo frio recebe calor não somente do gás, mas também (e na maior parte) das partículas sólidas constituintes do meio poroso, tanto por condução como por radiação. Por esta razão, a taxa de transferência de calor por unidade de área do trocador de calor é consideravelmente maior, em comparação aos queimadores

convencionais (CONTARIN, 2001). A presença do meio poroso ajuda a manter baixa a temperatura de combustão e, assim, diminuir a formação de NO. O meio poroso absorve efetivamente o calor gerado pela reação, e assim abaixa a temperatura de combustão e reduz a formação de NO_x. Por outro lado, a matriz promove a dispersão de monóxido de carbono não reagido e hidrocarbonetos formados nas camadas de contorno adjacentes aos trocadores de calor. Além disso, a uma distância razoável do corpo do trocador de calor, o não-equilíbrio térmico entre as partículas sólidas e a fase gás é extremamente baixo, devido a isso praticamente não há ocorrência de apagamento de chama.

A estratégia de colocar os trocadores de calor nas extremidades do reator foi feita com o motivo de evitar a interação direta entre os tubos resfriadores e a zona de reação. Diferentemente do que acontece em aquecedores-combustores estacionários, onde o gás reagente é resfriado pela ação fechada da extração de calor, no queimador superadiabático, o calor subtraído da zona de combustão é indiretamente transferido aos trocadores de calor após ser estocado na matriz porosa. Dessa maneira, a zona de reação fica livre de apagamentos pelos tubos resfriadores, e a produção de CO é reduzida (BARCELLOS *et al.*, 2003).

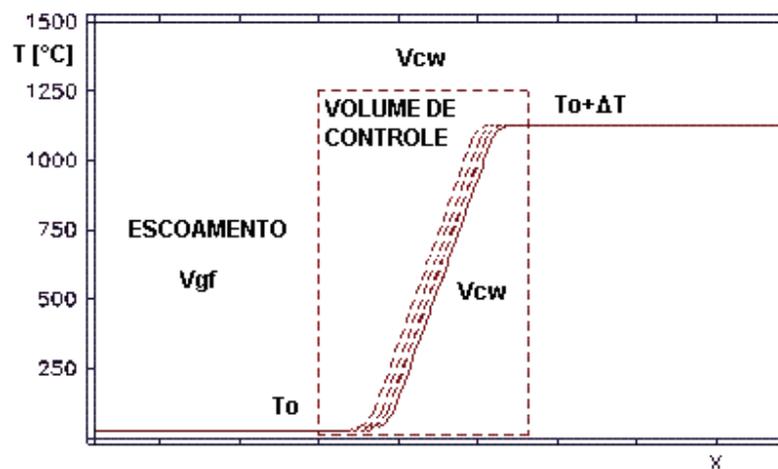
A intensa transferência de calor intersticial resulta em um baixo grau de não-equilíbrio térmico entre as fases gás e sólido, o que permite o acoplamento entre a onda térmica e a onda de reação (ou onda de combustão). Esta situação geralmente corresponde ao regime de baixa velocidade da CF, de acordo com a classificação proposta por Babkin (1993). O movimento da zona de combustão resulta em fluxos de entalpia positivos ou negativos entre o gás reagente e o berço sólido. Como resultado, as temperaturas de combustão observadas podem divergir significativamente das previsões adiabáticas e são controladas principalmente pela química de reação e pelos mecanismos de transferência de calor.

Sistemas estacionários e transientes são as principais abordagens de projetos mais empregadas na combustão porosa. O primeiro é largamente utilizado em queimadores radiantes e de superfície. Em tais sistemas, a zona de combustão é estabilizada em uma seção finita da matriz porosa, por imposição das condições de contorno. Entretanto, em meios porosos uniformes e sem restrições, o que normalmente caracteriza os queimadores volumétricos, a zona de combustão propaga-se livremente como uma onda de combustão,

nos sentidos “upstream” ou “downstream”, i.e., contra ou a favor em relação ao sentido do escoamento, respectivamente. A propagação da onda de combustão “upstream” resulta em temperaturas de combustão subadiabática (LAEVSKII; BABKIN, 1982), enquanto que a propagação “downstream” corresponde à combustão para o regime superadiabático (ZHDANOK *et al.*, 1995).

A partir dessa observação, tem-se verificado que configurações estacionárias e transientes têm sido provadas em queimadores porosos, mesmo sabendo-se que a onda de Combustão de Filtração é transiente, por natureza (KENNEDY *et al.*, 1995). Em princípio, a zona de reação tende a se propagar contra ou a favor do escoamento da mistura ar-combustível, dependendo da relação entre a temperatura de combustão e a temperatura de chama adiabática. A seguir, é apresentada a Figura 2, a qual mostra a onda de combustão propagando-se dentro de um queimador poroso volumétrico. Há um gradiente de temperatura entre a entrada e a zona de reação, e para análise considera-se que o volume de controle viaja com a velocidade da onda.

Figura 2 - Propagação da Onda de Combustão de Filtração.



Fonte: Souza (2009).

Contarin *et al.* (2003c) sugere um modelo para esse sistema heterogêneo, que auxilia o entendimento dos processos da onda de combustão na CF, com base na análise do balanço de energia. Como hipóteses simplificadoras, o queimador poroso é considerado unidimensional e as temperaturas do sólido e do gás como sendo iguais em cada ponto do reator. A onda da combustão de filtração pode ser esquematicamente

representada como uma rampa-degrau de temperatura, similar à que está esboçada na Figura 2. O gradiente de temperatura é mantido, apesar da condução e radiação presentes na matriz porosa, devido à transferência de calor entre as duas fases (sólida e gás). Na primeira parte da rampa, a mistura fresca (v_{gf}) que penetra na câmara é pré-aquecida pelos efeitos de condução e radiação oriundos da zona de reação, a qual está a certa distância da extremidade do reator. Por outro lado, a mistura fresca entrando no meio poroso tende a resfriar o sólido e, conseqüentemente, a reduzir a temperatura na zona de reação. Em algum lugar, a mistura ar-combustível alcança uma temperatura suficiente para iniciar uma reação auto-sustentável. Então, na última parte da rampa, a temperatura do gás ultrapassa a do sólido e parte do calor é transferida ao meio poroso.

Observa-se, então, um gradiente natural de temperatura nas extremidades do reator que recebe a mistura fresca a ser queimada, também citado por Hoffmann *et al.* (1997). A Figura 2 ilustra esse processo, caracterizando a temperatura “ T_0 ” como a mistura fresca e “ $T_0+\Delta T$ ” como a temperatura final dos gases queimados (na zona de reação), ou seja, a soma da temperatura inicial de entrada mais o incremento de temperatura “ ΔT ”, resultante da reação. Dependendo do sentido da transferência de calor (i.e., o calor transferido do sólido para o gás e vice-versa), a onda pode viajar a favor ou contra a corrente.

A partir da escolha de um referencial que se movimenta com a onda de combustão, podemos tratar o sistema como estacionário. Então, uma equação da conservação de energia em regime permanente pode ser escrita para uma porção do reator contendo a onda de calor. A localização e comprimento dessa porção precisam ser escolhidos de tal forma que os gradientes de temperatura axial em seu contorno sejam zero, ou desprezíveis. Para efeito de modelamento do processo, estabelece-se que com relação ao volume de controle, o gás entra pela esquerda a uma temperatura T_0 e sai à direita a uma temperatura $T_0 + \Delta T$. Como o referencial está se movendo para a direita com velocidade “ v_{cw} ”, a matriz porosa “entra” no volume de controle pela direita com velocidade $-v_{cw}$ e temperatura $T_0 + \Delta T$, e sai pela esquerda com temperatura T_0 . O calor produzido pela reação dentro do volume de controle é suposto ser caracterizado pela expressão “ $c_{pg}\cdot\rho_g\cdot\Delta T_{ad}$ ”. A partir disso, Contarin et al. (2001) define uma expressão de propagação com sendo função das: i) propriedades da matriz porosa e mistura ar-

combustível; ii) variação de temperatura no meio poroso em relação ao meio externo; e iii) extração de energia do meio poroso.

$$v_{cw} = v_{gf} \cdot \frac{\rho_g \cdot c_{pg}}{c_{ps} \cdot \rho_s} \left(1 - \frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T} \right) + \frac{Q_{exch}}{Ac_s \rho_s \Delta T} \quad (1)$$

A equação acima ilustra a peculiaridade da Combustão de Filtração. Em chamas adiabáticas convencionais, a temperatura é determinada pelo poder calorífico resultante da mistura ar-combustível (i.e., igual à temperatura adiabática), enquanto sua velocidade depende da cinética da reação. Em contra-partida, em chamas de meios porosos, a cinética química controla a temperatura de combustão, que permanece praticamente constante, enquanto a quantidade de calor rege a propagação da onda (v_{cw}).

Considerando um reator idealmente isolado, a velocidade de propagação da onda de combustão pode se igualar a zero, ajustando-se a quantidade de calor despreendida na combustão da mistura ar-combustível, tal que $\Delta T_{ad} = \Delta T$. Em queimadores porosos reais, o valor de ΔT_{ad} precisa ser levemente maior que ΔT para compensar as perdas de calor pelas paredes. Nos queimadores porosos, quando a onda de combustão está se propagando livremente a contracorrente do escoamento (onda subadiabática), ela tende a parar quando encontra um “sorvedouro de calor” (por exemplo, quando há extração de energia nas extremidades através de trocadores de calor). Ou seja, a onda de combustão se aproxima do corpo frio até o momento em que a extração de calor da zona de reação seja grande o suficiente para reduzir as condições adequadas de combustão, em termos de energia de ativação, induzindo a onda a parar sua propagação, onde o trocador funciona como uma barreira térmica para a onda.

Apesar de ser essencial confinar a reação (confinamento em reatores infinitamente longos tende a ser caro), ambos os métodos têm grandes desvantagens. O primeiro limitaria bastante a flexibilidade da caldeira, porque a razão de equivalência teria que ser constante. Por outro lado, quando um sorvedouro de calor é usado para estabilizar a reação, o corpo frio está extremamente próximo da zona de combustão, dando espaço para o apagamento da chama e produção de CO. O mesmo efeito restritivo, sem as desvantagens descritas acima, pode ser alcançado com a introdução de um “*Sistema de Escoamento Recíproco*”, que alterna periodicamente o sentido do escoamento da mistura ar-combustível.

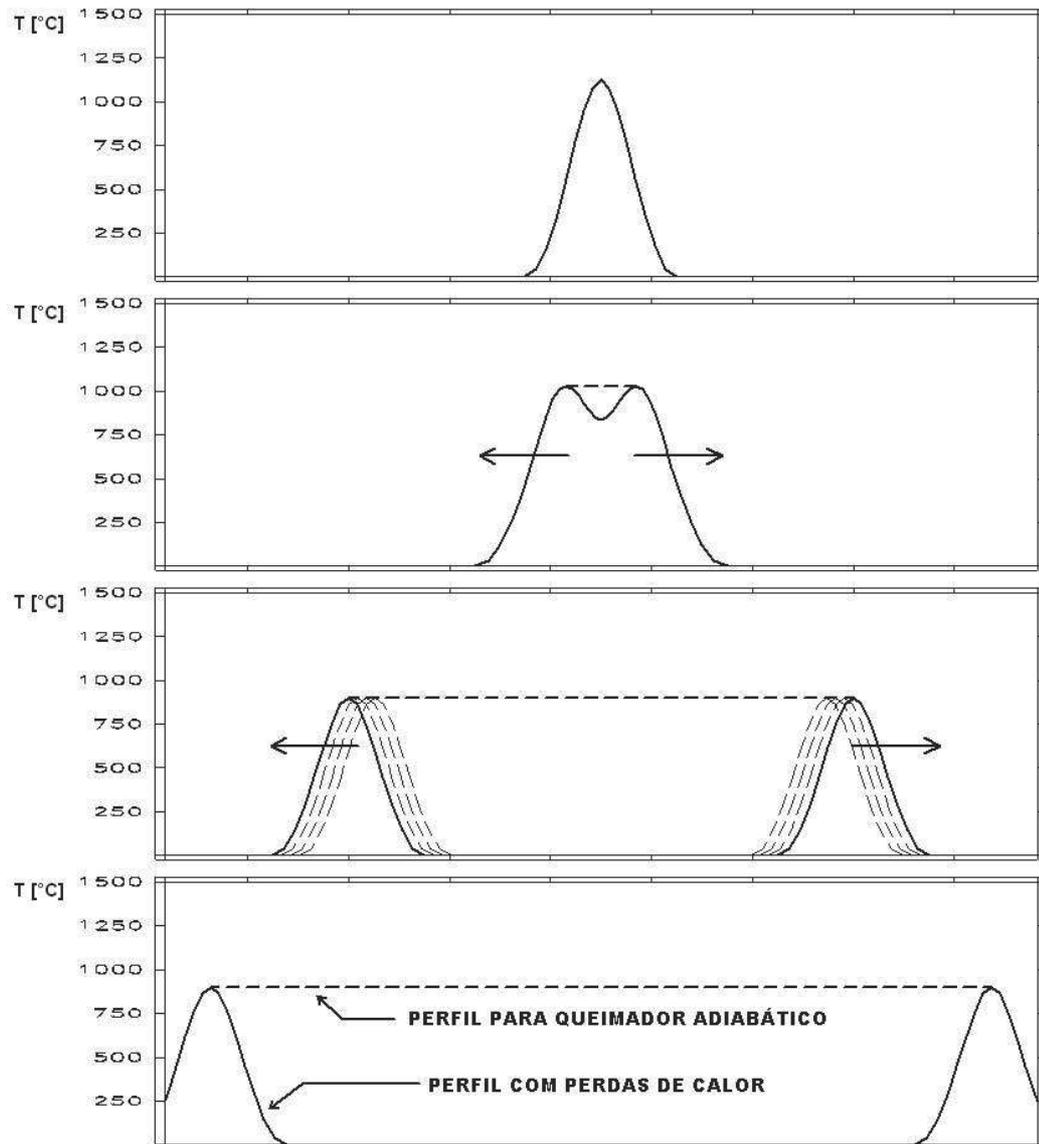
3.2 Queimador Poroso de Fluxo Recíproco

Um diferencial de projeto do queimador, que constitui a CQPFR, é a aplicação de um fluxo recíproco da mistura ar-combustível que atravessa a câmara de combustão, compondo um meio ciclo de operação a cada vez que a mistura escoar em um dos sentidos, aplicada em sistemas térmicos de combustão porosa por Hannamura *et al.* (1993a, 1993b), Kennedy *et al.* (1995, 1999) e Barcellos *et al.* (2003, 2006). Esse meio ciclo é revertido após um período de tempo determinado, função das características do reator e das condições de operação, em termos de perfis de distribuição de temperatura e emissões desejadas. Basicamente, uma Caldeira de Queimador Poroso de Fluxo Recíproco (CQPFR) é um sistema que permite confinar a combustão no reator de meios porosos, embora preservando a sua natureza transiente. Diferentemente do que poderia pensar-se, a habilidade desse sistema em evitar que a chama saia do queimador, pouco tem a ver com a inversão da direção da propagação da onda de combustão. Se iniciarmos a combustão no meio de uma CQPFR com certo comprimento, observaremos a zona reação partir-se em duas, como mostrado na Figura 3. Cada zona está “acoplada” com uma onda de combustão, quando a mistura fresca escoar para o mesmo lado, enquanto é uma onda de calor que se propaga livremente durante a outra metade do ciclo. As duas zonas de reação se deslocam cada vez mais afastadas uma da outra em direção aos extremos do reator.

O motivo pelo qual os dois picos finalmente param quando chegam até as extremidades do reator é dado pelo fato que nessa posição a mistura fria que entra no reator provê efeito “sumidouro de calor” discutido anteriormente. Entretanto, esse efeito de resfriar da mistura fria nem sempre é suficiente para interromper a propagação das duas zonas de reação. Para misturas mais ricas, a combustão não pode ser confinada (*flashback*), a menos que dois corpos frios sejam colocados nos extremos do reator. Note que para um reator perfeitamente adiabático (isolamento ideal), entre as duas zonas de reação deveria haver um *plateau* de temperatura uniforme. Senão, a secção central, estando longe das zonas de reação, esfriaria devido às perdas de calor. Para uma CQPFR realisticamente isolada termicamente, observaríamos um “*plateau*” de alta temperatura, com uma leve depressão na zona central devido às perdas de calor. Então, é esperado que

pelos efeitos combinados de condução, convecção e radiação de calor, a distribuição de temperatura no meio poroso varia de um perfil de triangular a um trapezoidal, conforme haja um incremento na razão de equivalência.

Figura 3 - Propagação de ondas de combustão de filtração (O gráfico é qualitativo).



Fonte: Souza (2009).

Uma das características mais interessantes da CQPFR está na sua habilidade de ser operado com mistura de ar-combustível ultra-pobre. Na verdade, devido à reversão da direção do escoamento e à considerável inércia térmica da fase sólida, a matriz porosa

pode fornecer um efeito de recuperação de calor efetivo. Por essa razão, a temperatura de combustão na CQPFR pode exceder bem além dos valores adiabáticos.

Queimadores porosos têm sido sujeitos tanto a estudos numéricos por Hannamura *et al.* (1993a, 1993b) e experimentais por Hoffmann *et al.* (1997) e Kennedy *et al.* (1995). O interesse pela combustão de filtração começou com Yoshizawa *et al.* (1988), desde a configuração estacionária, onde a posição da chama foi estabilizada pela radiação da matriz porosa em seus contornos. Após isso, ele passou para a combustão transiente, em particular para o queimador de escoamento recíproco, atraído principalmente pela possibilidade de queimar misturas ultra-pobres. Tada *et al.* (1996) estudaram a aplicação do conceito do escoamento recíproco para um resfriador/aquecedor termoelétrico (efeito Peltier/Joule). O trabalho de Hoffmann *et al.* (1997) foi focado principalmente na determinação dos efeitos de parâmetros de projeto e operação (razão de equivalência, velocidade do fluxo dos gases, característica do meio poroso, etc.) sobre o perfil de temperatura.

Capítulo 4 - Objeto de Estudo – Combustível de Elevado Teor de H₂S e CO₂

Como estabelecido no Cap. 2, que aborda sobre os objetivos da pesquisa, este trabalho visa mostrar que a CF é capaz de servir como solução para a questão dos combustíveis de baixo poder calorífico e de elevadas concentrações de CO₂ e H₂S. Nesse sentido, dois fatores assumem importância para efetivar a investigação:

- i. **Equipamento de Estudo** – O sistema térmico de combustão empregado para comprovar a eficácia da CF é a Caldeira de Queimador Poroso de Fluxo Recíproco do LACER/UFC;
- ii. **Objetos de Estudo** – As especificações dos combustíveis que deverão ser ensaiados, enquanto objetos de estudo. Por exemplo, o biogás de aterro sanitário (e de certos tipos de reatores biológicos) ou o gás natural das reservas do Pré-Sal.

Uma alternativa promissora (historicamente difundida) para lidar com a biomassa tem sido o tratamento anaeróbio dos resíduos orgânicos em decomposição 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).

Entretanto, 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 H₂S e CO₂, 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.

Neste contexto, essa pesquisa vem de encontro a essa questão, como uma solução prática de engenharia, considerando que está sendo proposta uma tecnologia já amadurecida no LACER/UFC, a Caldeira de Queimador Poroso de Fluxo Recíproco (CQPFR). Por essa razão, essa pesquisa teve como foco principal o estudo da CQPFR operando com diferentes combustíveis, visando um estudo comparativo de desempenho, sob condições semelhantes de operação. O intuito desse trabalho foi, então, utilizar combustíveis das mais diversas procedências, manipulando-os como objetos de estudo, o que inclui amostras criteriosamente preparadas/adquiridas, com características representativas de combustíveis específicos e correlatos, com respeito aos objetivos da pesquisa.

Neste sentido, foi especificada uma gama de combustíveis para serem analisados conjuntamente num mesmo equipamento, sob condições de laboratório, onde o critério de seleção foi investigar amostras de combustíveis estratégicos, do ponto de vista dos programas de desenvolvimento sócio-econômico no meio rural e industrial, em âmbitos regional e nacional. A proposta foi apresentar uma solução para questões de engenharia ainda não resolvidas na área de combustão, que mantém esses programas interrompidos pela não disponibilidade de tecnologias apropriadas para uma utilização ambientalmente sustentável desses combustíveis.

Neste contexto, estão incluídos os combustíveis decorrentes de processos de físico-bioquímicos de exploração do potencial da biomassa, que no caso está em destaque o biogás; e os combustíveis de hidrocarbonetos derivados do petróleo com impossibilidade técnica de uso, que nesse caso remete ao Gás Natural das jazidas do Pré-Sal. Em ambos os casos, o aspecto comum de interesse é a presença de elevadas concentrações de H_2S e CO_2 na composição desses combustíveis, em determinadas situações.

Com base nisso, a seleção das amostras teve o seguinte direcionamento:

- i. Utilizar um combustível de referência para servir de parâmetro de análise, que no caso foi o metano técnico (grau de pureza de 99,99%), por ser o gás comum presente na composição de todos os gases sob investigação;
- ii. Utilizar o gás natural veicular, que pode ser o gás de uso prático do equipamento sob qualquer condição uso, que também tem características semelhantes aos demais;
- iii. Utilizar o biogás proveniente do tratamento anaeróbico do LCCV em reator biológico tipo UASB, o qual tem elevada concentração de metano e tem um bom nível de pureza (composição com poucos elementos) devido ao bioprocessado adotado, o que permite com certa facilidade a aplicação do modelo numérico de simulação utilizado no estudo com metano;
- iv. Utilizar amostras de gás especiais que simulam condições extremas de composição, em termos de concentração de CO_2 e H_2S . Essas amostras de estudo, essencialmente com concentrações similares (ou superiores) ao biogás de determinados aterros sanitários (ou de reatores biológicos tratando o esgoto sanitário), que também tem semelhança de composição ao gás natural do Pré-Sal, foram especificadas por representar um grande problema nacional a ser enfrentado.

No segmento deste texto, são apresentados melhores detalhes sobre esses gases em estudo, abordando sobre: composição, característica físico-química, procedência, risco de acidentes e para segurança física do equipamento, potencial de impacto ambiental, dentre outros. Tornam-se, então, necessários amadurecimento e flexibilidade para realização do projeto, no sentido de ponderar sobre as condições a serem estabelecidas nos testes e as devidas compensações para as comparações de desempenho.

4.1 Considerações sobre o Biogás

BIOGÁS DO LCCV

Com mencionado acima, o biogás utilizado, como um dos objetos de estudo na realização dessa pesquisa, foi o proveniente do tratamento anaeróbico do Líquido da Casca do Coco Verde (LCCV), produzido através de um reator biológico de fluxo ascendente do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), tecnologia essa que tem sido desenvolvido pela EMBRAPA e compartilhada com pesquisadores do LACER/UFC, através de uma parceria de pesquisa em torno de um programa de aproveitamento do potencial energético de biomassa. Esse biogás, que tem elevada concentração de metano, como mostra a Tabela 1 a respeito da composição química, tem uma pureza razoável (composição com poucos gases), considerando o fato que não há qualquer pós-tratamento na linha de saída do reator biológico. Essa pureza é resultante de uma tecnologia apurada em termos de bioprocessos, o que permite com certa facilidade a aplicação do modelo numérico de simulação de combustão utilizado no estudo do metano. Outra razão de incorporar esse biogás como um dos objetos de estudo é fato dele já ter sido testado no equipamento de estudo (CQPFR) anteriormente, e por representar uma etapa preliminar de investigação, considerando o objetivo de formar um banco de dados a respeito do comportamento da caldeira sob condições gradativas de concentração de metano nos gases de estudo, em seguimento aos testes com o metano.

Tabela 1 – Amostragem da Composição do Biogás do LCCV.

Espécie	Amostra 1	Amostra 2
CH₄	74,10%	74,00%
CO₂	21,60%	18,20%
N₂	3,90%	4,20%
Isobutano [C₄H₁₀]	0,40%	0,30%

Fonte: Souza (2009).

BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO

O biogás de aterro sanitário, em princípio, é produzido a partir de matéria orgânica em processo de degradação, que fica armazenado em camadas, entremeadas

com coberturas de terra, seguindo padrões de construção mediante normas internacionais específicas para esse fim, que especificam dimensões e metodologia de operação das células de deposição. A produção é função do tipo de material orgânico depositado, do tipo de solo, umidade e temperatura locais e, sobretudo, do rigor como é operado (ENSINAS, 2003). A Tabela 2 apresenta os valores típicos de composição, onde ressalta a alta concentração do gás metano (CH₄) e o dióxido de carbono (CO₂), entre os principais constituintes. Observa-se também por essa tabela que a concentração de compostos de enxofre, no qual está inserido o sulfeto de hidrogênio (H₂S), atinge valores próximos de 1%. Essas parcelas indesejáveis de H₂S podem atingir valores mais acentuados quando o material orgânico é constituído de esgoto sanitário, o que gera maior produção desse contaminante, podendo chegar a valores percentuais maiores que os apresentados na tabela (isso também ocorre em reatores biológicos anaeróbios tratando o mesmo tipo de matéria orgânica). A Tabela 3 mostra algumas das propriedades físicas desses gases de maior interesse para o estudo: metano (CH₄), gás carbônico (CO₂) e gás sulfídrico (H₂S).

Tabela 2 - Composição básica do biogás de aterro.

Composição	Porcentagem (%) (Base seca)
Metano	45-60
Dióxido de Carbono	40-60
Nitrogênio	2-5
Oxigênio	0,1-1,0
Enxofre, Mercaptanas	0-1,0
Amônia	0,1-1,0
Hidrogênio	0-0,2
Monóxido de Carbono	0-0,2
Gases em menor concentração	0,01-0,6

Fonte: Ensinas (2003).

Tabela 3 - Propriedades físicas do metano, gás carbônico e gás sulfídrico.

Propriedade	Metano	Gás Carbônico	Gás Sulfídrico
Peso Molecular	16,04	44,01	34,08
Peso Específico (Ar = 1)	0,555 ^a	1,52 ^a	1,189 ^b
Volume Específico (cm³/g)	1473,3 ^a	543,1 ^b	699,2 ^b
Capac. Calorífica, (kJ/kg°C)	3,247 ^a	1,249 ^c	1,559 ^b
Relação CP/CV	1,307	1,303	1,320
Poder Calorífico (kJ/kg)	55,593	0	19,412
Limite de Inflamabilidade (%/Vol.)	5-15	Nenhum	4-46

Obs: a - 60 °C, 1 atm ; b - 70°C, 1 atm ; c - 77°C, 1 atm

Fonte: Pecora (2006).

Segundo Alves (2000), a presença de substâncias não combustíveis no biogás, como água e dióxido de carbono, prejudica o processo de queima tornando-o menos eficiente, uma vez que, presentes na combustão, absorvem parte da energia gerada, além do que, a grande massa de CO₂ funciona como uma barreira física para os reagentes, reduzindo a probabilidade de choque dos mesmos, resultando em maior dificuldade de ignição. Um estudo feito por da Silva (1983) mostrou que o poder calorífico do biogás é função da quantidade de metano e, em sentido inverso, o CO₂, que normalmente compõe o biogás com uma concentração acentuada, muitas vezes majoritária na composição total, não só prejudica o processo de combustão pela redução poder calorífico do combustível, devido estar na forma já oxidada do carbono, mas também porque funciona com um elemento inerte na câmara de combustão.

A partir do poço do aterro sanitário ou do reator biológico, as características do biogás dependem da temperatura e da pressão e, também, do teor de umidade. Ela tem influência direta no processo de combustão, afetando a temperatura de chama, limites de inflamabilidade, diminuição do poder calorífico e taxa ar-combustível do biogás. Além da umidade, o volume de biogás, representado pelo peso específico (relação entre a sua densidade e a densidade do ar) é outro parâmetro importante quando se deseja manipular o gás para armazenamento.

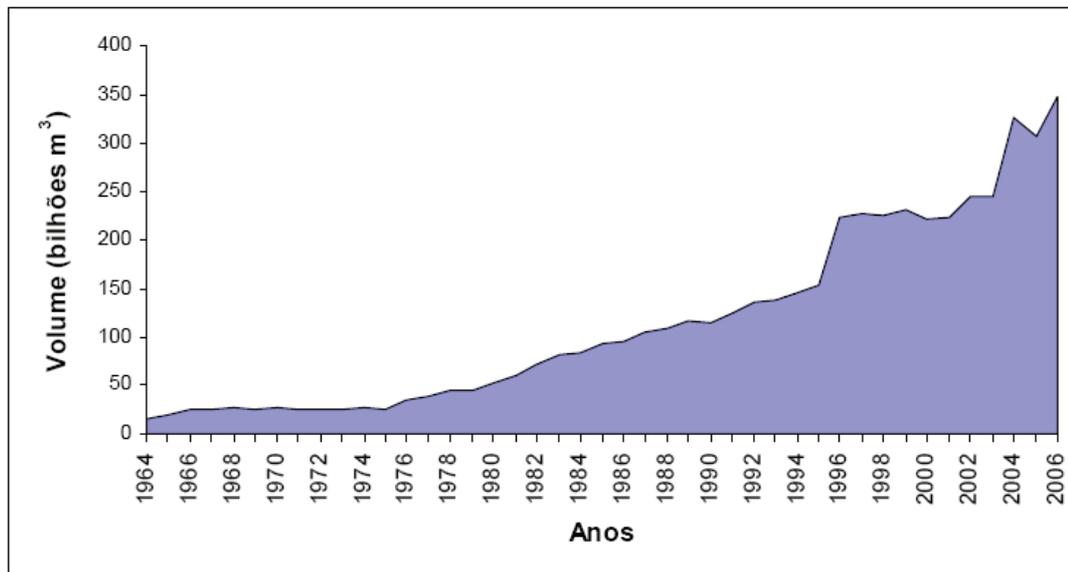
O fundamental, quando se trata de gases para fins de geração de energia é conhecer sua composição, seu poder calorífico e a concentração de água em sua composição. O calor resultante da reação, entretanto, depende da eficiência dos equipamentos empregados no uso energético do gás (COELHO et al, 2001).

4.2 Considerações sobre o Gás Natural

Em virtude do grande crescimento do gás natural (GN) na matriz energética mundial e brasileira e numa época em que as atenções estão cada vez mais direcionadas para o meio ambiente, o GN se apresenta como uma alternativa energética, por ser um combustível versátil, econômico, limpo e que será disponibilizado em escala compatível com a demanda nacional.

Segundo Amaral (2009), analisando o período compreendido entre os anos de 1964 a 2006, as reservas provadas de GN no Brasil cresceram a uma taxa média de 7,5% a.a. Este crescimento está relacionado principalmente às descobertas decorrentes do esforço contínuo do país para diminuir o grau de dependência do petróleo. Com a descoberta da reserva gigantesca de Tupi, na Bacia de Santos, anunciada em novembro de 2007, estimativas chegam a 8 bilhões de metros cúbicos de óleo e GN. A Figura 4 representa o volume de GN descoberto no Brasil, de 1964 a 2006.

Figura 4 – Reservas Provadas de GN no Brasil.



Fonte: Amaral (2009).

O GN encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente preponderante é sempre o metano (CH₄). Além dos hidrocarbonetos mais pesados, fazem parte da composição do GN bruto, outros componentes, tais como o dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), água (H₂O), outros compostos de enxofre e impurezas mecânicas. Apesar da variabilidade da composição, são parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do GN o seu teor de enxofre total, o teor de H₂S, o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água e o poder calorífico. As especificações do gás para consumo são ditadas pela Portaria N° 41, de 15 de abril de 1998, emitida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e os limites são apresentados abaixo:

- Poder calorífico superior (PCS) a 20 °C e 1 atm: 36.872 a 42.738 kJ/m³;
- Densidade relativa ao ar a 20 °C: 0,55 a 0,69;
- Enxofre total: 80 mg/m³ máximo;
- H₂S: 20 mg/m³ máximo;
- CO₂: 2 % em volume máximo;
- Inertes: 4 % em volume máximo;

- O₂: 0,5 % em volume máximo;
- Ponto de orvalho da água a 1 atm: -45 °C máximo;

GÁS NATURAL COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE H₂S E CO₂

Um dos principais problemas do GN sem tratamento é a presença de gases indesejáveis, tais como sulfeto de hidrogênio, que provoca corrosão nas tubulações e demais componentes da instalação; e dióxido de carbono, que diminui a qualidade do combustível, resultando em possíveis instabilidades de reação.

Sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás tóxico e é também uma das principais causas de problemas com odor em estações de tratamento de água e esgoto e em indústrias químicas e petroquímicas. Conforme Mainier (2005), apesar do seu odor característico e desagradável, o H₂S em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, que é devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo.

Considerando os aspectos extremamente tóxicos do H₂S, é importante a informação sobre os riscos apresentados na Tabela 4, bem como o adequado treinamento para que, em caso de emergência, se preste a assistência necessária. Além disso, é fundamental que os equipamentos de proteção individual como máscaras com filtros especiais para H₂S e/ou com suprimento portátil de ar (oxigênio) estejam prontamente disponíveis.

Tabela 4 – Efeito do Sulfeto de Hidrogênio nos Seres Humanos.

Concentração H₂S (ppm)	Tempo de Exposição	Efeito nos Seres Humanos
0,05- 5	1 min	Detecção do odor característico
10-30	6 - 8h	Irritação nos olhos
50-100	30min – 1h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150-200	2 – 15 min	Perda de olfato
250-350	2 – 15 min	Irritação nos olhos
350-450	2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500-600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700-1500	0 – 2 min	Colapso, morte

Fonte: Mainier (2005).

Dióxido de carbono (CO₂) é um gás inerte que diminui o poder de combustão do GN e, devido ao método de recuperação terciário que injeta o CO₂ sob pressão nas jazidas de petróleo-gás para promover uma maior obtenção desses produtos, ao aumentar a pressão na estrutura geológica para que o petróleo saia com mais facilidade do poço petrolífero, o seu teor de CO₂ tende a aumentar significativamente. Como o gás natural, em geral, está adsorvido ao petróleo, a concentração do CO₂ termina por ficar no gás natural.

Especialmente, as jazidas de petróleo recentemente descobertas, em águas profundas na costa brasileira da região sudeste, onde o óleo está armazenado abaixo de uma extensa camada de sal (Pré-Sal), por natureza, essas reservas já contêm uma excessiva concentração de CO₂ e H₂S. Muito embora a PETROBRÁS tente manter sob sigilo os valores de concentração desses contaminantes, por não ter clareza (ou disponibilidade) quanto à tecnologia mais apropriada para lidar com essa questão. Acredita-se que grande parte dos poços de petróleo produza gás natural com concentrações superiores a 40% de CO₂, chegando em alguns poucos casos a teores maiores que 70%. Além disso, essas reservas apresentam concentrações de H₂S bastante elevadas, podendo chegar a valores superiores a 3%.

Para a remoção destes gases, utilizam-se processos convencionais de purificação, os quais demandam grande volume em plataformas e alto custo de fabricação, operação e manutenção. Assim, o estudo em desenvolvimento, apresenta-se como alternativa, pois permite a combustão de combustíveis com elevadas concentrações de CO₂ e H₂S sem a necessidade de processos complementares para remoção de contaminantes.

4.3 Especificações das Amostras de Teste (Objetos de Estudo)

Fazendo um resumo sobre as abordagens realizadas neste capítulo, em torno das questões que envolvem os combustíveis a serem estudados, é conveniente apresentar as amostras, com as especificações dos gases (objetos de estudo), em que a ordenação dos ensaios deverá seguir a mesma seqüência de apresentação das tabelas de composição (Tabelas 5 – 9), como mostrado no seguimento desse texto. Deve-se ressaltar que as amostras de Gás Simulado “A” e “B” foram especificadas com base na expectativa de concentrações de H₂S e CO₂ do Gás Natural do Pré-Sal e do Biogás de Aterro Sanitário e/ou reatores biológicos anaeróbios de esgoto doméstico. As concentrações foram, então, especificadas de forma conservativa, supondo condições extremas de contaminantes.

Tabela 5 – Composição de Objeto de Estudo: Metano Técnico.

OBJETO DE ESTUDO #1	COMPOSIÇÃO
AMOSTRA: METANO TÉCNICO	(%)
Metano [CH₄]	99,50
Nitrogênio [N₂]	0,5

Tabela 6 – Composição de Objeto de Estudo: Biogás LCCV.

OBJETO DE ESTUDO #2	COMPOSIÇÃO
AMOSTRA: BIOGÁS DO LCCV	(%)
Metano [CH₄]	74,10
Nitrogênio [N₂]	3,90
Dióxido de Carbono [CO₂]	21,60
Isobutano [C₄H₁₀]	0,40

Tabela 7 – Composição de Objeto de Estudo: Gás Natural Veicular.

OBJETO DE ESTUDO #3	COMPOSIÇÃO
AMOSTRA: GÁS NATURAL VEICULAR	(%)
Metano [CH₄]	91,158
Nitrogênio [N₂]	3,308
Dióxido de Carbono [CO₂]	1,381
Etano [C₂H₆]	3,926
Propano [C₃H₈]	0,094
Isobutano [C₄H₁₀]	0,084
Butano [C₄H₁₀]	0,041
Isopentano [C₅H₁₂]	0,008

Tabela 8 – Composição de Objeto de Estudo: Gás Simulado “A”.

OBJETO DE ESTUDO #4	COMPOSIÇÃO
AMOSTRA: GÁS SIMULADO “A”	(%)
Metano [CH₄]	45,00
Nitrogênio [N₂]	3,00
Sulfeto de Hidrogênio [H₂S]	5,00
Dióxido de Carbono [CO₂]	45,00
Argônio [Ar]	2,00

Tabela 9 – Composição de Objeto de Estudo:Gás Simulado “B”.

OBJETO DE ESTUDO #5	COMPOSIÇÃO
AMOSTRA: GÁS SIMULADO “B”	(%)
Metano [CH₄]	15,00
Nitrogênio [N₂]	3,00
Sulfeto de Hidrogênio [H₂S]	5,00
Dióxido de Carbono [CO₂]	75,00
Argônio [Ar]	2,00

Capítulo 5 – Metodologia

5.1 Citações Bibliográficas de Referência

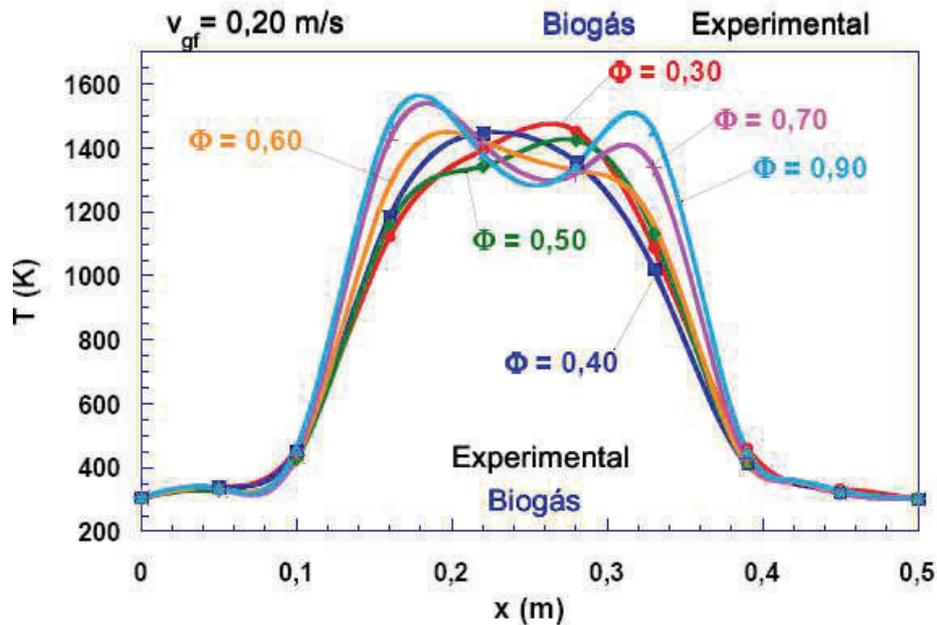
- **ESTUDOS DE SOUZA, L.C.E.O.:** *Combustão de Biogás em Caldeira de Queimador Poroso.*

Souza (2009) enfrentou o desafio de queimar um biogás obtido a partir do tratamento anaeróbio do líquido residual do beneficiamento da casca do coco verde (LCCV) em reator biológico do tipo UASB, o qual tinha uma composição irregular, porém mantendo uma concentração média de metano da ordem de 75% (vide seção 4.1). Nesse estudo, o pesquisador utilizou a Caldeira Superadiabática (CQPFR) do LACER/UFC para avaliar o desempenho da caldeira queimando esse biogás, estabelecendo as mesmas condições de teste que as empregadas nos ensaios com metano técnico, em termos de razão de equivalência e velocidade da mistura ar-combustível que entra no reator, com o propósito de uma análise comparativa.

Souza (2009) percebeu em seus testes que o efeito da razão de equivalência no perfil de temperatura para uma determinada velocidade de escoamento do Biogás é semelhante à análise com metano. Os resultados dos perfis de temperaturas são apresentados com referência à velocidade de escoamento da mistura ar-combustível de 0,20 m/s na Figura 5.

Os experimentos foram realizados variando as razões de equivalência (Φ) de 0,30 até próximo à mistura estequiométrica (0,90). Os gráficos da Fig. 5 mostram a configuração de platôs de temperatura que se estendem em direção às extremidades do reator, iniciado por uma geometria triangular ($\Phi < 0,30$), que muda seu perfil conforme aumenta a razão de equivalência, com tendência a se delinear um perfil trapezoidal. Os picos de temperaturas, que demarcam as zonas de reação, tornam-se mais perceptíveis a partir de $\Phi \geq 0,70$ e ficam localizados na extremidade do platô. Objetivamente, foi constatado um comportamento semelhante do biogás em relação ao metano, no que diz respeito aos perfis e aos picos de temperatura, com pequena diferença de valores.

Figura 5 - Distribuição de temperatura para diferentes valores de Φ , $v_{gf} = 0,20$ m/s.



Fonte: Souza (2009).

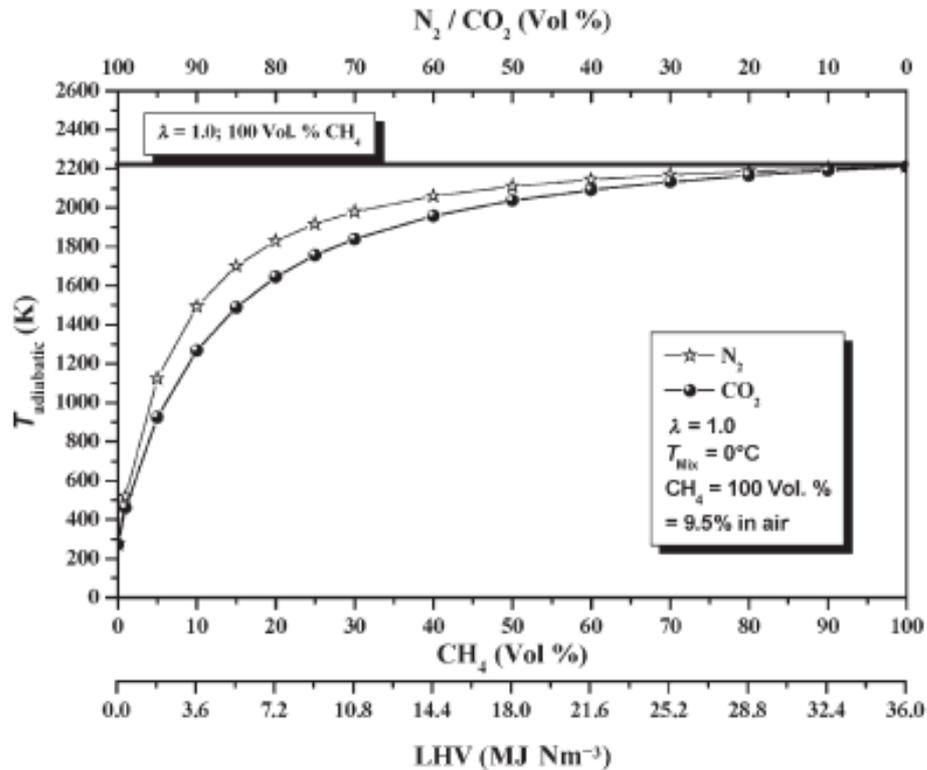
- **ESTUDOS DE HAMAMRE ET AL.:** *Combustão de Biogás e Gás de Síntese em Queimadores Radiantes.*

Hamamre *et al.* (2006) têm estudado reatores porosos radiantes, aplicando-os à queima de biogás com concentração de 30 a 70% de metano (CO_2 em composição complementar) sem tratamento prévio, apontando uma série de vantagens em se aproveitar esse recurso renovável, que guarda uma significativa quantidade de energia, mesmo com um baixo poder calorífico. Além do que, seu aproveitamento é uma forma de mitigar os efeitos do metano presente no biogás sobre a atmosfera. Esse autor também experimenta outros combustíveis em seu reator, decorrentes de processos de gaseificação de biomassa e realiza um estudo comparativo de desempenho quanto à combustão desses gases, em condições similares.

Hamamre *et al.* (2006) verificou em seus testes que, para 30% de metano em mistura $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, houve um decréscimo de 19,2% na temperatura adiabática e de 80,3% na velocidade de escoamento. Quando testado com mistura constituída de 30% de N_2 em mistura de $\text{CH}_4\text{-N}_2$, esses percentuais são, 12,1% e 48,0%, respectivamente. Os efeitos de

gás carbônico e nitrogênio na temperatura de chama adiabática e na velocidade de chama adiabática são apresentados nas Figuras 6 e 7, para a combustão estequiométrica.

Figura 6 – Temperatura de Chama Adiabática de Biogás de Aterro Sanitário.

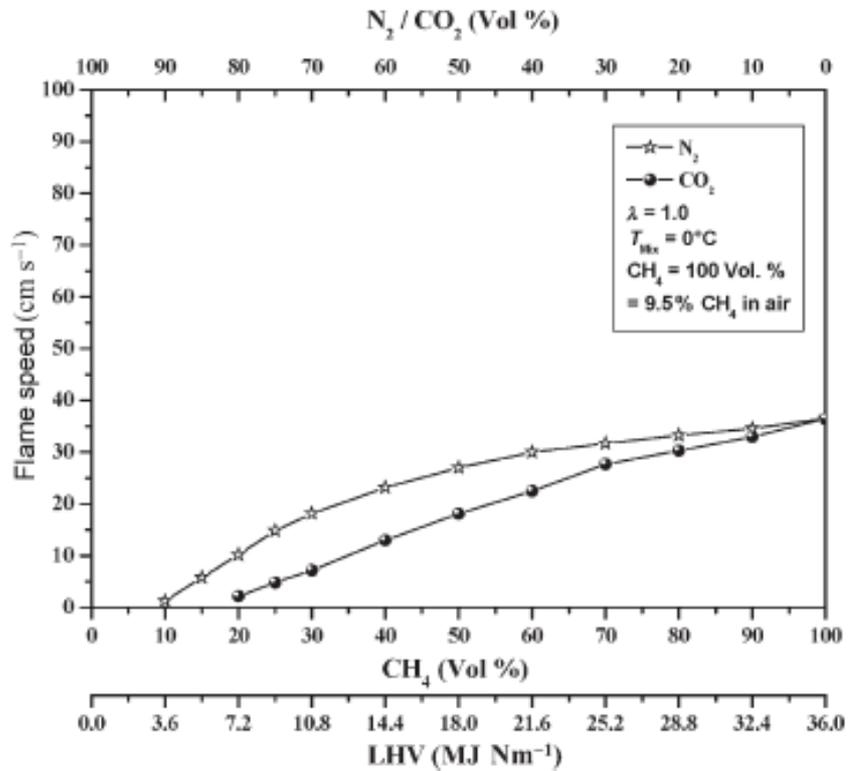


Fonte: Hamamre *et al.* (2006).

A temperatura de chama adiabática e a velocidade de chama adiabática foram calculadas para determinar as possíveis condições de operação, pois são características altamente dependentes da composição da mistura. Espécies inertes absorvem calor, quando presentes na mistura e, conseqüentemente, reduzem os parâmetros citados acima.

A velocidade de escoamento da mistura ar-combustível tem bastante influência na combustão com gases pré-misturados, pois auxilia na identificação do movimento relativo da frente de chama (em relação à mistura não-queimada).

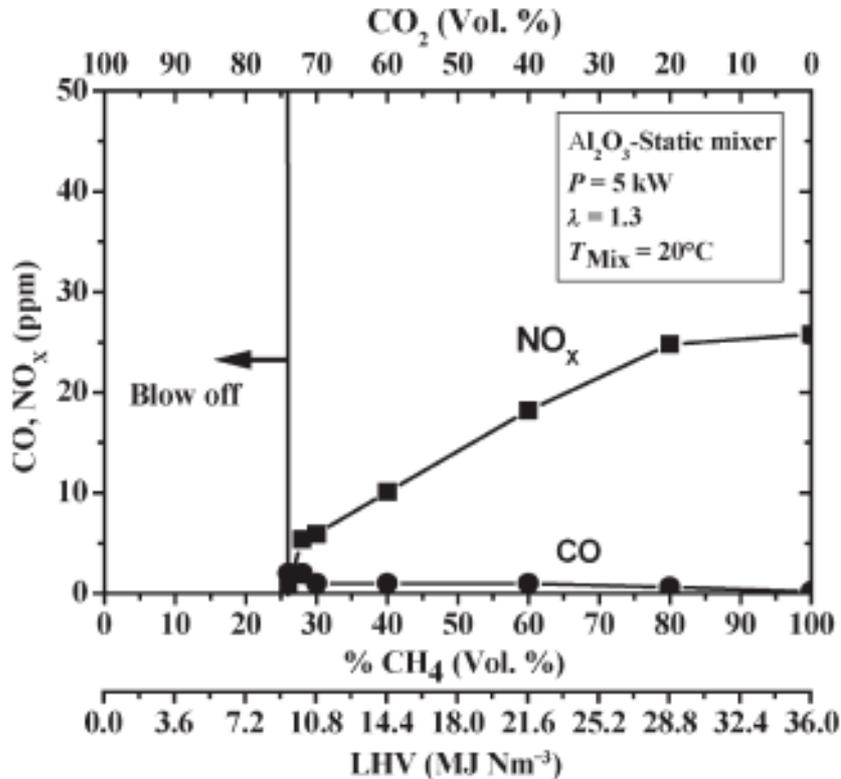
Figura 7 – Velocidade de Chama Adiabática de Biogás de Aterro Sanitário.



Fonte: Hamamre *et al.* (2006).

Nos experimentos de Hamamre *et al.* (2006), a fim de investigar a faixa de operação do queimador, foram feitas reduções graduais nas concentrações de combustível e simultaneamente o aumento da concentração de inertes até o apagamento da chama e, então, medidas as emissões. Os resultados de emissões de CO e NOx para biogás de aterro sanitário são apresentados na Figura 8. Pode-se verificar que o apagamento da chama ocorre quando a mistura é composta de aproximadamente 30% de metano. Por isso, nessa região há um acréscimo nas emissões de CO. Foi constatado, ainda, que as emissões de NOx, decrescem com a redução na concentração de metano, visto que as temperaturas também diminuem.

Figura 8 – Emissões de CO e NOx para misturas CH₄/CO₂.



Fonte: Hamamre *et al.* (2006).

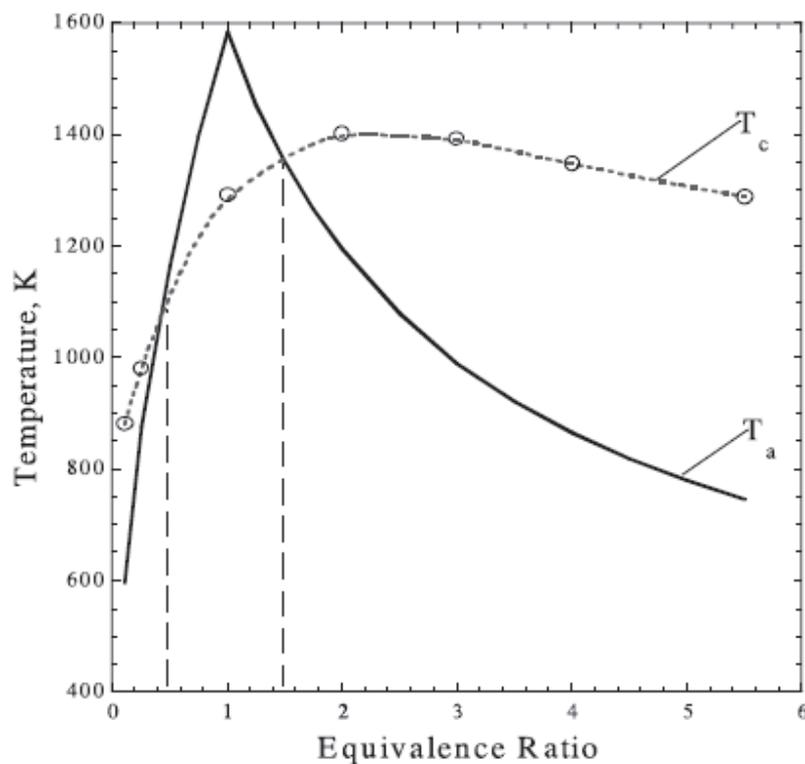
- **ESTUDOS DE BINGUE J. P. ET AL.:** *Combustão de Filtração de H₂S: Comparação entre teoria e experimento.*

Bingue *et al.* (2002) realizou uma análise comparativa para a combustão de misturas ultra-pobres até ultra-ricas de H₂S-Ar em reator de leito poroso constituído por partículas de alumina (Al₂O₃). Os produtos da combustão, temperatura e velocidade da onda foram estudados experimentalmente variando as razões de equivalência de 0,1 até 5.5. A propagação da onda superadiabática foi observada para misturas ultra-pobres ($\Phi \leq 0,45$) e ultra-ricas ($\Phi \geq 1,7$). Enquanto a subadiabática corresponde a Φ de 0,45 a 1,7. Considerando iguais quantidades de calor, as misturas ricas apresentaram temperaturas de combustão maiores que as correspondentes as misturas pobres.

Na Figura 9, Bingue *et al.* (2002) apresenta uma comparação entre a temperatura adiabática (T_a) e a temperatura de combustão calculada (T_c), para razões de equivalência variando de 0,11 a 5,5, em misturas H₂S-Ar. Para $\Phi = 0,11$, T_c resultante foi de 880 K

enquanto T_a foi de 600 K. Aproximadamente, em $\Phi = 0,47$ a onda torna-se superadiabática. Pôde-se observar que a curva correspondente à adiabática tem um crescimento acentuado até a estequiometria, atingindo 1600 K. Depois disso, aumentando-se Φ ocorre um decréscimo significativo e a onda retorna a ser subadiabática em razão de equivalência próxima de 1,55. A curva de combustão calculada atinge valores máximos (1400 K), para Φ igual a 2,0, no início da região ultra-rica.

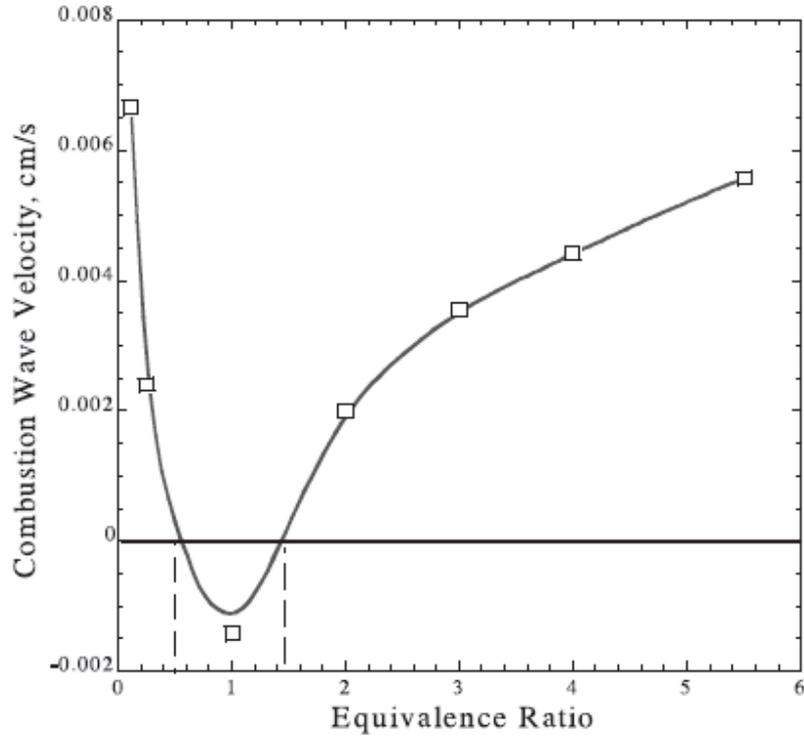
Figura 9 – Temperaturas Adiabática e de Combustão.



Fonte: Bingue *et al.* (2002).

Bingue *et al.* (2002) calculou a velocidade de onda a partir da temperatura máxima registrada em cada termopar. As velocidades de onda *versus* as razões de equivalência são mostradas na Figura 10. Na região de misturas pobres, a propagação da onda de combustão ocorre concorrente à velocidade de filtração do gás. Quando a razão combustível-ar aumenta, a velocidade de propagação decresce substancialmente.

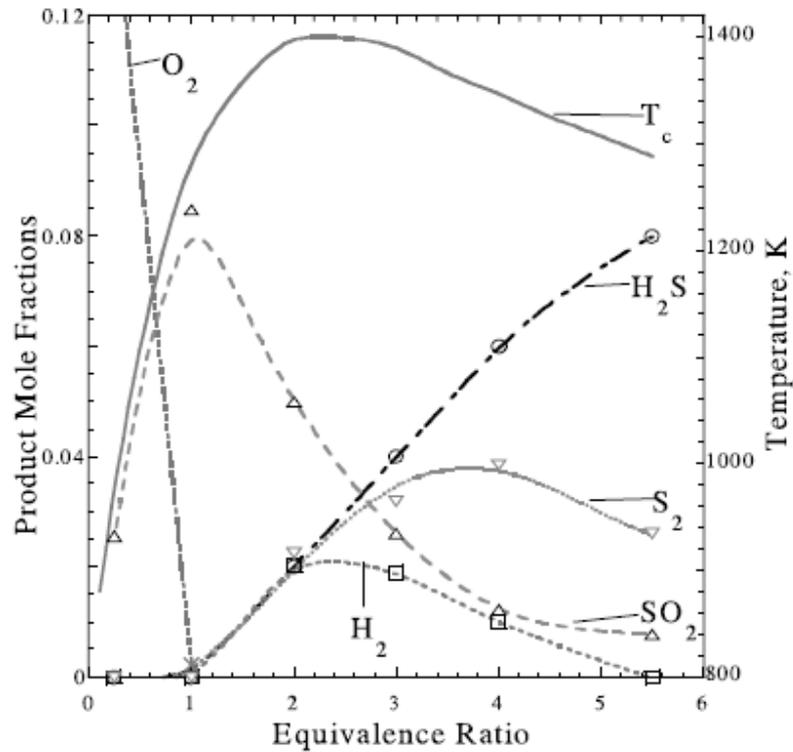
Figura 10 – Velocidade da Onda de Combustão em função da Razão de Equivalência.



Fonte: Bingue *et al.* (2002).

Dependendo da composição da mistura, os produtos podem se apresentar em diversas proporções. Por exemplo, para $\Phi < 1,0$ algumas das espécies dominantes são o SO_2 e a H_2O . Já para misturas ultra-ricas, há quantidade significativa de H_2S que não reagiu. Na Figura 11, Bingue *et al.* (2002) mostram a composição dos produtos *versus* a razão de equivalência.

Figura 11 – Composição Experimental dos Produtos da Combustão.



Fonte: Bingue *et al.* (2002).

COMENTÁRIOS SOBRE OS AUTORES:

Os estudos de Souza (2009) foram relevantes para o presente trabalho, pois os resultados obtidos justificam a viabilidade de empregar a tecnologia da “Combustão de Filtração” para aplicações de geração de energia, tanto pela ampla faixa de operação com estabilidade, pela boa eficiência e, também, pelos baixíssimos índices de emissões de CO e NO_x e temperaturas de exaustão próximas da ambiente. Houve, ainda, o emprego da combustão de filtração recíproca que proporcionou não só uma extração de energia eficiente e baixas emissões, mas também, um alto grau de estabilidade do queimador, tanto com o biogás como com o gás de referência. Além disso, foi possível verificar o desempenho da CQPFR queimando um combustível renovável e uma combustão estável na caldeira em operação dentro de uma faixa dos principais parâmetros, compreendida entre: $0,30 < \Phi < 0,90$ e $0,20 < v_{gf} < 0,30$ m/s.

No entanto, a forma como Souza (2009) aplicou este combustível não levou em consideração a fração de inertes presentes no biogás e os efeitos que eles acarretariam na combustão. Os testes foram realizados para verificar o funcionamento da CQPFR com um combustível renovável e com baixo poder calorífico. As vazões empregadas, tanto para o metano quanto para o biogás, foram as mesmas. Não foram feitas as devidas correções para os diferentes combustíveis de estudo considerando a participação dos inertes no processo, o que impossibilita a garantia de utilização de mesmas velocidades de gás. Deve-se levar em conta que a velocidade de filtração tem que ser mantida, para uma comparação adequada entre combustíveis, de forma a não alterar os parâmetros de processo.

Com o presente estudo, uma nova contribuição está sendo dada em relação ao trabalho de Souza (2009). Além da contabilização dos efeitos dos inertes sobre a velocidade de filtração, são também ampliadas as razões de equivalência e empregados mais três diferentes combustíveis: Gás natural de mercado e dois gases compostos (*blending*) de referência, contendo elevadas concentrações de CO₂ e H₂S.

O artigo de Hamamre *et al.* (2006) serviu de suporte para a realização deste trabalho, principalmente, por se tratar da aplicação da CF na combustão de gases com baixo poder calorífico, dentre eles, o biogás proveniente de aterro sanitário, que é um dos combustíveis sob investigação no presente trabalho. Assim, é possível traçar uma comparação entre as temperaturas adiabáticas e as emissões resultantes de ambos os estudos.

No entanto, embora fundamentalmente o processo de Hamamre *et al.* (2006) funcione segundo os conceitos da CF, eles aplicaram em seu trabalho queimadores radiantes (que possuem a matriz porosa não confinada), diferentemente do aplicado neste trabalho, que são os queimadores volumétricos. E, também, as emissões encontradas são bem maiores que as apresentadas nesta dissertação. Os limites de operação são ampliados no corrente estudo, e o apagamento da frente de chama ocorre em razões de equivalência menores que as apresentadas em Hamamre *et al.* (2006).

No trabalho de Bingue *et al.* (2002) a principal contribuição é o fato deles terem utilizado um reator poroso, baseado nos princípios da CF, e empregar o H₂S puro como combustível. Isso comprova que as concentrações presentes nas amostras de gases de

estudo são possíveis de combustão na CQPFR, embora seu reator seja relativamente simples e a operação tenha acontecido em sentido unidirecional.

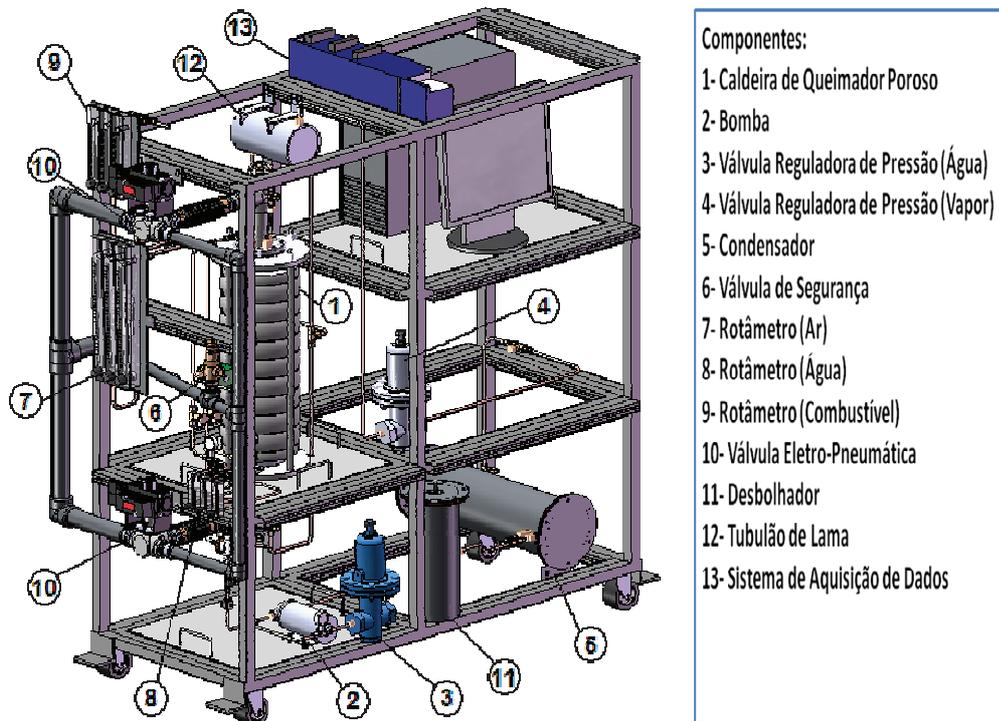
No entanto, no seu trabalho o foco foi a produção de hidrogênio, que somente ocorre em misturas ultra-ricas, e não faz parte do escopo da presente dissertação. Além do mais, ele utiliza para a combustão, uma mistura ideal, H_2S e O_2 , nada comum de ser encontrada em situações comuns de combustão no meio industrial. Diferentemente, os combustíveis especificados para serem investigados neste estudo são complexos, mas podem ser encontrados com alguma facilidade, em aterros sanitários e reatores biológicos anaeróbios especiais e na produção de petróleo em águas profundas do litoral brasileiro.

5.2 Aparato Experimental

5.2.1 Caldeira Superadiabática

A Caldeira Superadiabática, que é um adjetivo comumente adotado para denominar a Caldeira de Queimador Poroso de Fluxo Recíproco (CQPFR), foi construída no LACER/UFC em escala de laboratório, basicamente consiste de um queimador poroso com trocadores de calor inseridos no berço poroso, o qual funciona mediante um fluxo recíproco de mistura ar-combustível. Por esse berço, atravessa a mistura ar-combustível ao longo de todo seu comprimento, sendo revertida periodicamente a partir de um ciclo de tempo pré-estabelecido. A Figura 12 mostra a bancada com todos os instrumentos.

Figura 12 - Bancada de Testes com todos os Instrumentos.



Fonte: Souza (2009).

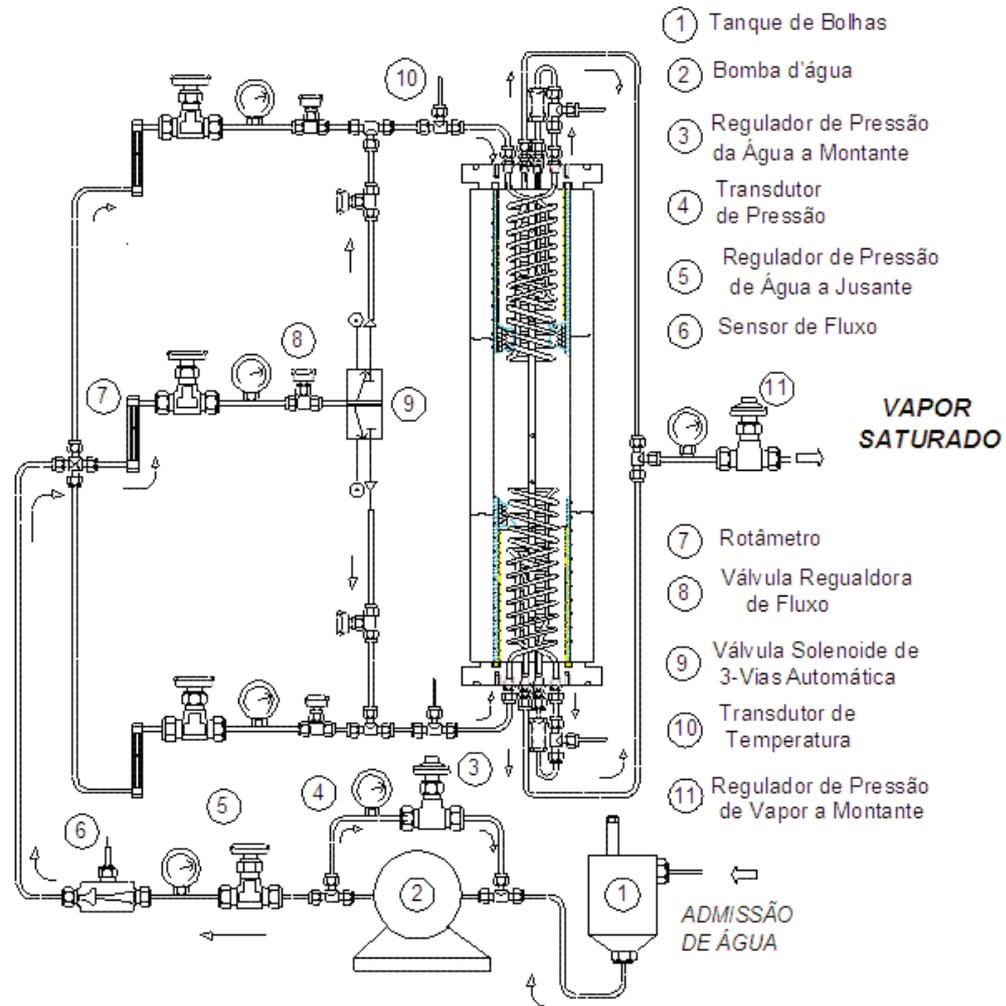
O núcleo da caldeira consiste de um tubo de quartzo ($L = 500 \text{ mm}$, $D = 76,4 \text{ mm}$), o qual cria o meio poroso de porosidade aproximada de $\varepsilon = 0,4$, ao ser constituído de esferas de alumina (Al_2O_3) de diâmetro de $5,5 \text{ mm}$, aproximadamente, que preenche integralmente 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 exercido no 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 através dos furos principais, localizados no centro de cada flange. Outros seis furos menores existem em cada um dos flanges. Quatro deles permitem a passagem dos trocadores de calor (um de cobre e o outro de aço inoxidável). Os dois restantes servem de entrada e saída de água para resfriamento do flange.

Um fio de liga Fe Cr Al 875 ($d = 1,3$ mm) circula por todo o comprimento do tubo de quartzo e tem a finalidade de servir como resistência elétrica para pré-aquecer o meio poroso. Esse mesmo resistor, durante a fase de pré-aquecimento, é alimentado eletricamente por um “Variac Autotransformador” – equipamento capaz de variar a tensão, com o qual se consegue variar a voltagem na faixa de 0 a 100 V (corrente alternada).

O sistema de suprimento de água desse protótipo de caldeira consiste de válvulas de regulação, reguladores de pressão, válvula três-vias e instrumentos dedicados a medir a vazão, a pressão e a temperatura. A água é suprida independentemente para cada seção do reator (nas extremidades superior e inferior). A pressão do sistema é mantida constante, usando um regulador de pressão a montante, instalado na tubulação de saída da caldeira, após a junção dos tubos de vapor de cada extremidade da caldeira. A vazão de água é controlada por meio de três rotâmetros, marca *Dwyer* – modelo MMA-37. Os rotâmetros estão diretamente ligados à linha de suprimento de água. A Figura 13 apresenta um esquema do sistema de água/vapor instalado no protótipo desenvolvido.

Figura 13 – Diagrama do Sistema água-vapor (instrumentos de controle).

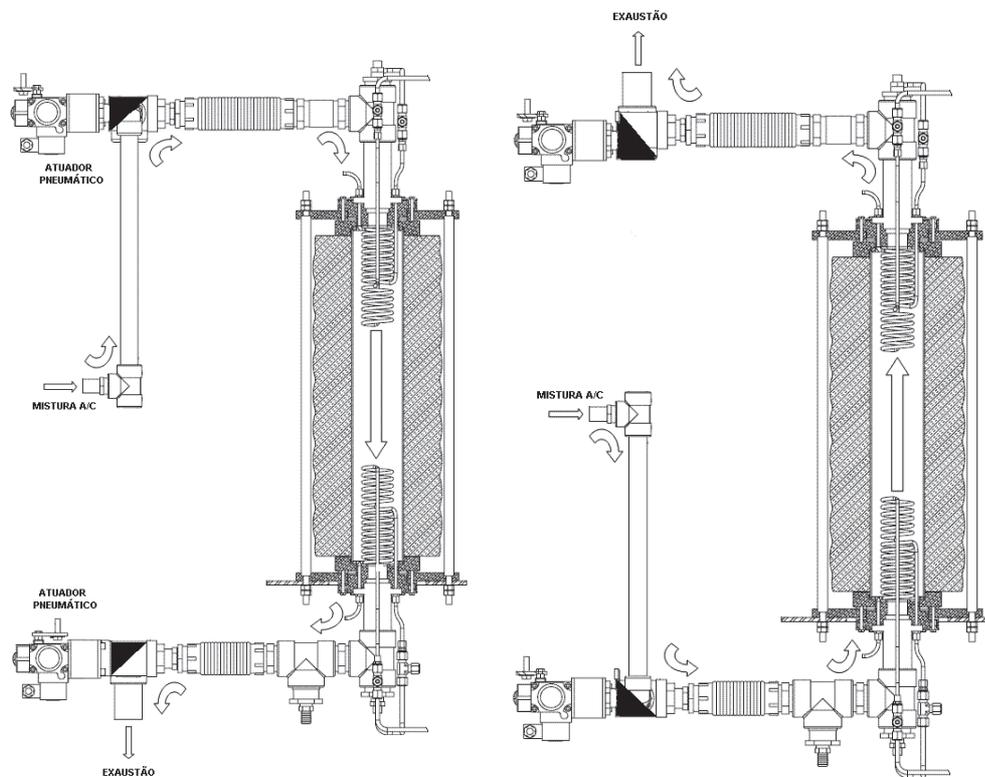


Fonte: Souza (2009).

O sistema de gases está composto pelo sistema de reversão, tubulação de admissão e exaustão. A tubulação de entrada e saída do reator está ligada a duas válvulas eletro-pneumáticas de três vias. As válvulas também conectam a linha de mistura ar-combustível e a linha de exaustão dos gases. As Figuras 14(a) e 14(b) mostram esquematicamente o funcionamento do sistema de reversão. As duas válvulas estão ligadas simultaneamente em direções opostas, de tal maneira que, quando um lado está ligado à linha de mistura ar-combustível, o outro está conectado à linha de exaustão dos gases e vice-versa. Dessa forma, o sentido do escoamento é alternado de acordo com o estado das válvulas. O funcionamento dessas válvulas é feito através de atuadores eletro-

pneumáticos que realizam fisicamente o movimento das mesmas. Esses atuadores são alimentados por uma linha de ar comprimido. Quando a linha é pressurizada, o atuador gira totalmente a haste da válvula. Quando a pressão é liberada, o pistão do atuador, comandado por uma válvula solenóide, permite que a esfera da válvula retorne à sua posição inicial. Um temporizador (*timer*) é utilizado para controlar o estado das eletro-válvulas.

Figura 14 - Escoamento da mistura ar-combustível no sistema recíproco.



(a) Primeira Metade do Meio Ciclo

(b) Segunda Metade do Meio Ciclo

Fonte: Souza (2009).

A admissão do sistema consiste de uma mistura de combustível e ar, onde o combustível pode ser metano, biogás, gás natural ou gás natural com elevadas concentrações de CO_2 e H_2S . Devido ao interesse em estudar o desempenho do sistema para diferentes razões de equivalência (Φ) e velocidades de filtração (vgf), é essencial poder controlar a vazão dos gases.

A taxa de vazão dos gases combustíveis é medida (e controlada) com o auxílio de três rotâmetros Dwyer, com uma escala de 0 a $3,93 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (0 a 5 SCFH) (ar) cada um. A pressão à montante dos rotâmetros é mantida constante por um regulador de pressão, conectado à tubulação.

A vazão do ar é medida (e controlada) com o auxílio de dois rotâmetros *Dwyer*, um com escala de $3,15 \cdot 10^{-4}$ a $3,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ (40 a 400 SCFH) (Ar) e outro de $3,93 \cdot 10^{-5}$ a $3,93 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ (5 a 50 SCFH) (Ar). A montante dos rotâmetros é conectada com a linha central de ar comprimido seco. O combustível se mistura ao escoamento de ar à montante do sistema de reversão. Uma tubulação relativamente comprida, juntamente com uma alta velocidade dos gases, garante uma boa mistura.

A temperatura da câmara de combustão é medida através de 8 termopares (TP) tipo “S” (liga Platina/Platina-Ródio 10%) de 0.08 mm de diâmetro. A junta soldada gera um potencial elétrico, o qual é função da temperatura da interface (junção) conhecida. Um tubo cerâmico de 8 mm de diâmetro que possui 8 furos axiais aloja esses termopares. Esse tubo atravessa o reator de ponta a ponta. Os comprimentos das porções de Platina e de Ródio são arranjadas de forma que as 8 junções estejam uniformemente espaçadas ~60 mm, estando o primeiro e o último 50 mm afastados das extremidades 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 (admissão da mistura, ocasionalmente) é medida por dois termopares tipo “K” (liga Cromel-Alumel), contendo uma ponta fina (diâmetro de 0.5 mm) que permite uma resposta mais rápida. O tempo de resposta desses TP, nesse caso, é um assunto de importância devido à natureza transiente do reator (a temperatura muda periodicamente com o tempo devido à reversão do escoamento). Os dois TP são colocados nas tubulações de entrada / 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 foram utilizados termopares tipo “J” (liga Ferro-Constantan).

Diversos manômetros tipo *Bourdon* estão colocados no sistema de suprimento de água e vapor. Esses instrumentos têm a finalidade de informar os valores das pressões em

pontos específicos da tubulação da rede. Em especial, deseja-se saber as pressões à jusante da bomba, na entrada dos trocadores de calor e na linha de vapor.

Além desses manômetros no sistema de água/vapor, o sistema de gases também possui um manômetro, porém, este de coluna em “U”. Esse instrumento foi instalado para fornecer informações sobre a pressão relativa do escoamento dos gases de exaustão, caracterizando as perdas de carga do escoamento dos gases atravessando o meio poroso. A leitura pode ser feita pela diferença das alturas das duas colunas.

5.2.2 Sistema de Aquisição de Dados

Um número de parâmetros é monitorado durante a operação do reator:

- ✓ Temperatura em 8 pontos linearmente espaçados na linha de centro do reator;
- ✓ Temperatura da entrada e saída dos quatro trocadores de calor;
- ✓ Temperatura dos gases de exaustão;
- ✓ Vazão do escoamento de água; e
- ✓ Fração molar de NO, NO₂ e CO na linha de exaustão.

O Laboratório de Combustão e Energias Renováveis – LACER/UFC possui um sistema que integra a parte que faz a coleta e o armazenamento dos dados (*hardware*) com o processamento (*software*).

Os termopares e o sensor de vazão são conectados ao condicionador de sinais. A sua função principal é de amplificar o sinal de voltagem gerado pelos termopares ou sensores, e ao mesmo tempo filtrar o ruído e fazer a compensação da junção fria, no caso dos TP.

O número total de sensores de temperatura é 16: oito TP dentro da câmara do reator, dois para a exaustão e seis para os trocadores de calor. Para a aquisição desses parâmetros, dois módulos específicos para TP estão instalados.

O *software* que faz o processamento e a interface entre o hardware e o usuário é o *National Instruments LabView 8.20*. Esse programa se encarrega de organizar a aquisição de dados das variáveis físicas relevantes em uma interface gráfica interativa (GUI), a qual

foi construída especificamente para fazer os experimentos. A interface é capaz de mostrar a distribuição das temperaturas em tempo real dentro do reator, as temperaturas de entrada e saída do gás e da água e a vazão de água que passa pelo sistema. No entanto, as medições foram programadas para serem coletadas a cada 5 segundos. Outros parâmetros de utilidade que são mostrados, a título de auxílio e orientação no pós-processamento dos dados: a direção do escoamento, a razão de equivalência, a velocidade do escoamento, alarmes, tempo de simulação e tempo do meio-ciclo. A Figura 15 mostra a GUI do *LabView*.

Seguindo a ordem mostrada na Figura 15, o painel da interface gráfica do sistema de aquisição de dados comporta os seguintes elementos:

i. Tela representativa do gráfico “Temperatura vs. Posição do reator” – cuja função é mostrar a temperatura dentro do reator, nas posições onde estão fixados os termopares tipo “S”. Na tela do gráfico, os oito pontos estão localizados nas posições (em milímetros): 50, 100, 160, 220, 280, 330, 390 e 450. Enquanto o equipamento de aquisição coleta os dados de temperatura no reator, o comando (no diagrama de blocos) responsável pela comunicação com o condicionador de sinais além de colocá-los na tela do gráfico, leva as informações para armazenamento, quando requisitado. Apesar de os pontos serem ligados linearmente entre eles, como mostra a Figura 15, esse artifício é utilizado somente para dar uma ilustração aproximada da distribuição da temperatura no interior do reator. A curva de interpolação desses pontos é feita na etapa de pós-processamento, i.e., após a coleta de dados.

ii. Alarme 1 – Alarme de temperatura máxima do sistema – A interface está dotada de um alarme que é acionado se a temperatura máxima for maior que 1873K (1600°C). Esse dispositivo de segurança é tanto visual quanto sonoro.

iii. Alarme de queda do sistema – Esse alarme tem a função de alertar o operador no caso que ocorrer um eventual apagamento da chama. Inicialmente, durante a fase de pré-aquecimento, esse dispositivo permanece desligado – ele é acionado manualmente após a combustão na caldeira. Assim, a rotina deste elemento funciona quando, acionado

após a combustão, a temperatura máxima do sistema for menor que 1223K (950°C), o alarme é ativado.

iv. Ajuste do tempo do meio-ciclo – A caldeira está composta por um queimador de escoamento recíproco. Por isso, o sistema precisa ter um tempo de reversão do escoamento (meio-ciclo), o qual pode ser ajustado com um botão regulador. Esse elemento mostra também o tempo do ciclo completo. Deve ser notificado que este ajuste é feito em sincronia com o temporizador (*timer*) do sistema de reversão e, assim auxiliar na orientação do usuário na etapa de pós-processamento dos dados.

v. Botão de desligamento – Comando que serve para interromper o funcionamento da interface gráfica.

vi. Indicadores da razão de equivalência e velocidade do escoamento da mistura ar-combustível – Esses elementos também servem para a orientação do operador quando estiver processando os dados. O usuário indica manualmente os valores desses parâmetros e eles são registrados no banco de dados juntamente com as demais variáveis de interesse.

vii. Painel de status de erro do sistema – consiste de um quadro de erros que alerta o operador na ocasião de ocorrer uma ruptura dos termopares e, conseqüentemente, a parada da aquisição de dados. O quadro é capaz de indicar a fonte do erro e o código. Esse dispositivo está ligado a todos os canais dos módulos do condicionador de sinais.

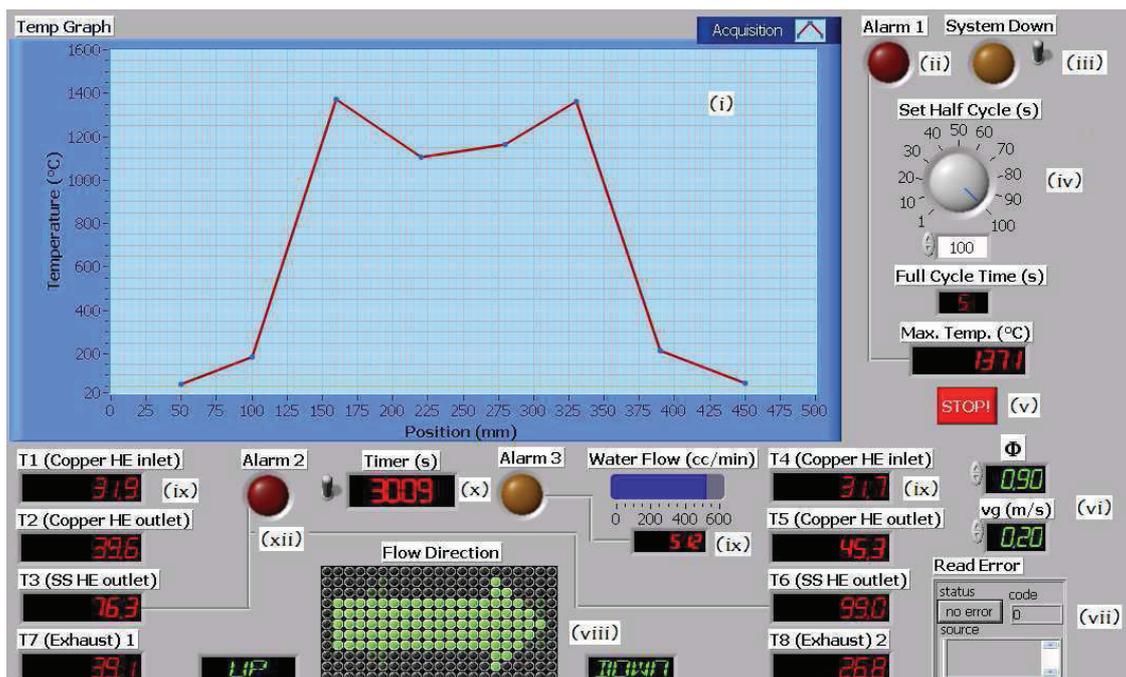
viii. Indicador de direção do escoamento dos gases – item que tem a função de orientar, durante o pós-processamento, em qual direção estava o escoamento da mistura (de “cima para baixo” ou de “baixo para cima”). Este elemento também é sincronizado com o sistema de reversão e registrado no banco de dados a cada passo de tempo.

ix. Indicador do sensor de vazão – mostra a vazão do sistema de suprimento de água. O sinal condicionado é convertido para cm^3/min e também armazenado no banco

de dados. Este dispositivo possui um alarme (Alarme 3) que é disparado caso haja uma parada súbita da bomba, o que pode ocasionar danos aos componentes da caldeira. O comando parte do simples princípio que, no caso de a vazão lida pelo sensor ser menor ou igual a zero, o alarme é ativado.

x. Indicador de tempo de simulação (segundos) – mostra e faz o registro do tempo de simulação. O comando pode ser acionado manualmente quando se deseja fazer o armazenamento dos dados – no caso de permanecer desligado, o indicador de tempo possui uma rotina que admite o funcionamento da interface gráfica, porém sem armazenar os dados. A premissa dessa rotina é auxiliar na organização dos dados medidos pelo aparelho.

Figura 15 - Interface gráfica do programa *LabView* para os experimentos.



Fonte: Souza (2009).

xi. Indicadores de temperatura nos trocadores de calor e exaustão dos gases – mostram ao operador as temperaturas na entrada e saída dos trocadores de calor e temperatura na exaustão tanto na parte superior (T1, T2, T3 e T7) como na parte inferior

(T4, T5, T6 e T8) do reator. Assim como nos demais indicadores, os dados das temperaturas são armazenados no banco do sistema.

xii. Alarme 2 – Alarme de temperatura do trocador de inox – sistema de alerta que é acionado se a temperatura de saída do trocador de inox for maior que 523K (250°C), situação crítica de superaquecimento do vapor e que pode danificar a caldeira. Esse dispositivo de segurança também é tanto visual quanto sonoro.

5.2.3 Monitoramento de Emissões

As emissões de CO são medidas com o analisador de gases Eurotron UNIGAS 3000+, um analisador compacto que permite ao usuário a análise da combustão e o monitoramento das emissões. O aparelho opera com duas células eletroquímicas de medição capazes de ler o oxigênio e as concentrações de óxido de carbono. O instrumento possui uma bomba de vácuo que realiza a admissão através da sonda. As amostras são limpas e desumidificadas em filtros externos, para logo serem colocadas na seção de análise. Sua impressora interna é capaz de gerar documentos referentes aos ensaios.

No caso do NOx é utilizado o analisador 4000VM da Signal Instruments, baseado no método de Quimiluminescência 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 perdem 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.

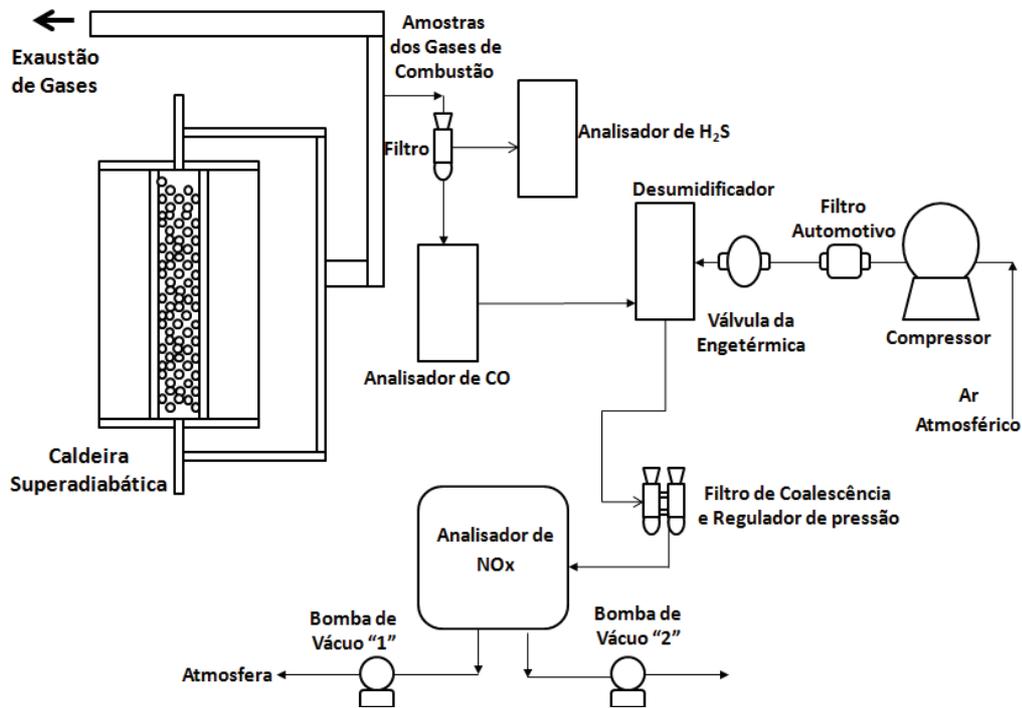
É por esta razão, que o modelo 4000VM opera em baixa pressão, a fim de maximizar a saída de luz a partir da reação quimiluminescência. Assim, há a minimização da interferência de outros gases que desativam o dióxido de nitrogênio.

O processo de desativação é conhecido como apagamento e, em alguns analisadores que funcionam por este mesmo método, o dióxido de carbono e o vapor de água podem inibir a reação produzindo erros de até $\pm 1,0\%$ por $1,0\%$ v/v. No modelo 4000VM esse efeito é reduzido para níveis insignificantes.

Já as emissões de H_2S são monitoradas pelo analisador Impact Pro da HoneyWell que é um monitor portátil de gás projetado para controlar continuamente as concentrações de até quatro gases. Alarmes sonoros e visuais são ativados para o usuário quando níveis elevados de gases tóxicos são detectados. O instrumento é normalmente fornecido com quatro sensores de gás, para a detecção de oxigênio, gases inflamáveis e dois gases tóxicos.

A Figura 16 mostra a disposição dos analisadores de gases interligados com a exaustão da caldeira.

Figura 16 – Esquema do Sistema de Análise de Emissões instalado no LACER.



5.3 Estudo Experimental

5.3.1 Procedimento de Operação da Caldeira: “Start-up”

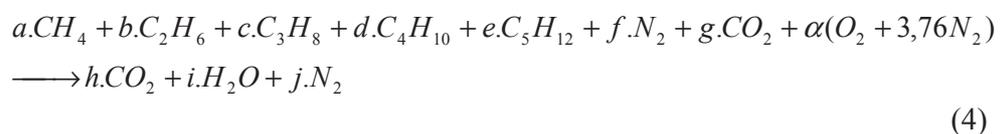
Para operar a caldeira é necessário seguir um procedimento experimental. Antes de iniciar o sistema de aquecimento, a vazão da água é fixada em um valor conhecido tipicamente $4,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ($250 \text{ cm}^3/\text{min}$). O VARIAC é regulado até 30 V para pré-aquecer por um tempo de aproximadamente 20 minutos e depois a voltagem é aumentada progressivamente de 30V para 80V. A temperatura dentro do reator começa a aumentar gradualmente, desenvolvendo um formato de colina. O pré-aquecimento é considerado completo quando a temperatura do pico alcança 1223 K (950°C). Essa condição é obtida em aproximadamente quatro horas, considerando essa taxa de energia fornecida ao reator para o *start-up*. Esse tempo é geralmente utilizado para a calibração dos analisadores de gases. Assim que a temperatura de pico desejada é alcançada, liga-se o temporizador de reversão, e a vazão de ar é ajustada, seguido da vazão do combustível. O VARIAC é

então desligado. Em seguida, ajusta-se a vazão de suprimento de água. Depois de iniciada a combustão, a forma da distribuição da temperatura passa por modificações relativamente rápidas. Assim, dois picos começam a aparecer, cada um correspondendo a uma localização da zona de combustão para uma direção do escoamento. A secção central planifica-se progressivamente e, finalmente assume uma curvatura positiva. Fora do “plateau” central duas zonas de gradiente uniforme simétricas são formadas. Essa “metamorfose” é mais rápida para velocidades de filtração maiores e misturas mais ricas.

O tempo necessário para atingir um comportamento periódico é variável. Após atingir a estabilidade, o reator continua ligado por mais 30 a 40 minutos com o intuito de coletar dados com um número significativo de ciclos para fazer a média das variáveis. Para aproveitar o tempo de pré-aquecimento, calibração de instrumentos e tempo experimental, são realizadas diversas coletas variando-se os parâmetros de controle do experimento (razão de equivalência e velocidade do escoamento da mistura). Para isso, o experimento é iniciado próximo da estequiometria e é finalizado com uma mistura ultrapobre. Durante o experimento, a atenção é dada ao monitoramento dos instrumentos, em especial aos rotâmetros, que precisam manter a vazão com valores fixos para um dado valor de Φ e v_{gf} .

5.3.2 Ensaio com Gás Natural Veicular

Os coeficientes que indicam o percentual de cada espécie na composição do gás natural da rede de distribuição comercial, como mostra a Equação 4, podem ser identificados com base numa análise cromatográfica.



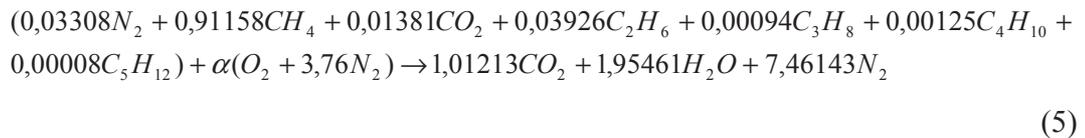
Para a avaliação da composição do gás natural utilizado nos testes, várias amostras (Anexo A.2) foram remetidas ao Laboratório de Análise Cromatográfica do Departamento de Engenharia Química da UFC. Amostras do gás natural foram analisadas utilizando o processo de cromatografia gasosa, e os valores médios foram considerados

no desenvolvimento dessa dissertação, os quais estão apresentados no Capítulo 4 e na Tabela 10, a seguir.

Tabela 10: Composição do gás natural adotada para efeito de cálculos.

Avaliação Final	
Porcentagem (%)	
Nitrogênio [N₂]	3,308
Metano [CH₄]	91,158
Dióxido de Carbono [CO₂]	1,381
Etano [C₂H₆]	3,926
Propano [C₃H₈]	0,094
Isobutano [C₄H₁₀]	0,084
Butano [C₄H₁₀]	0,041
Isopentano [C₅H₁₂]	0,008

Assim, balanceando a Equação 4 de acordo com as porcentagens dos componentes do gás natural e com a Tabela 8, tem-se:



Todos os experimentos foram realizados utilizando Gás Natural Veicular (GNV) para o procedimento de *start-up* da caldeira e regulagens iniciais de instrumentos, pois se trata do combustível de mais fácil compra e reposição, visando minimizar o uso desnecessário das amostras de gases preparados. Em seguida, é mostrada na Tabela 11 a seqüência em que aconteceram os testes de Biogás e GNV, representada por letras maiúsculas, destaca-se que a ordem de realização segue à alfabética.

Tabela 11 – Seqüência de Testes para Biogás e Gás Natural Veicular.

Φ	Gás Natural		Biogás	
	vg = 0,2 m/s	vg = 0,3 m/s	vg = 0,2 m/s	vg = 0,3 m/s
0,1	A	C	B	D
0,3	E	G	F	H
0,5	I	K	J	L
0,8	M	O	N	P
0,9	Q	R		

Então, resulta em $\alpha = 1,97563$. Agora, calculando as massas de cada componente tem-se que:

$$m_{GásNatural} = [(0,91158 * 16) + (0,03926 * 30) + (0,00094 * 44) + (0,00125 * 58) + (0,00008 * 72)]$$

Portanto,

$$m_{GásNatural} = 15,88270g$$

Para o ar, a massa resultante é:

$$m_{Ar} = [(1,97563 * 32) + (1,97563 * 3,76 * 28)] = 63,22004 + 207,99393$$

$$m_{Ar} = 271,21397g$$

Sendo, a massa total:

$$m_{Total} = m_{GásNatural} + m_{Ar} = 15,88270 + 271,21397 = 287,09667g$$

E a razão mássica combustível-ar para essa composição de gás natural é respectivamente:

$$\left(\frac{F}{A}\right)_{Teórico\ Gás.Natural} = \frac{15,88270}{271,21397} = 0,05856$$

Da equação dos Gases Ideais, obteve-se que:

$$Pv = RT$$

E,

$$v = \frac{RT}{P}$$

Sendo,

$$\bar{R} = 8,314 \frac{KJ}{KmolK}$$

Então, como a operação ocorre a pressão atmosférica e 300 K, encontra-se que o volume específico para o gás natural é:

$$v = \left(\frac{8,314 \frac{KJ}{kmolK} * 300K}{16,22474 \frac{kg}{kmol} * 10^5 \frac{N}{m^2}} \right)$$

Adotando:

$$1kmol_{GásNatural} = 16,22474kg$$

Então,

$$v = 1,537 \frac{m^3}{kg}$$

Refazendo os mesmos cálculos para o ar, sendo:

$$R = \frac{\bar{R}}{PM_{AR}} = \frac{8,314 \frac{KJ}{kmolK}}{28,9 \frac{kg}{kmol}} = 0,287 \frac{KJ}{kgK} = 0,287 \frac{J}{gK}$$

Resulta em um volume específico igual a:

$$v = \left(\frac{0,287 \frac{KJ}{kgK} * 300K}{10^5 \frac{N}{m^2}} \right) = 0,861 \frac{m^3}{kg}$$

Da equação da continuidade, tem-se que:

$$\dot{m} = \rho AV$$

Mas, sendo a densidade igual a:

$$\rho = \frac{1}{v}$$

A vazão volumétrica dada por:

$$\dot{V} = AV$$

A área por:

$$A = \pi \frac{d^2}{4}$$

E finalmente, a razão de equivalência:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{F}{A} \right) \text{Real}_{GásNatural}}{\left(\frac{F}{A} \right) \text{Teórico}_{GásNatural}}$$

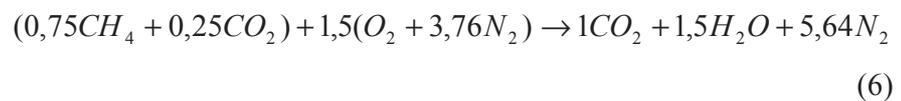
Reunindo os cálculos efetuados até então,

Tabela 12 - Vazões de Gás Natural Veicular e Ar para a realização dos testes.

Velocidade Gás (m/s)		Razão de Equivalência						
		Vazão SCFH	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
0,20	GN	1,92	2,57	3,14	3,67	4,32	4,92	5,43
	Ar	94,00	94,00	93,00	92,00	92,00	91,00	90,00
0,30	GN	2,91	3,78	4,73	5,63	6,48	7,34	8,24
	Ar	143,00	140,00	140,00	139,00	137,00	136,00	135,00

5.3.3 Ensaio com Biogás do LCCV

A composição de Biogás do LCCV é apresentada na Tabela 1, mas para efeitos de cálculos foi adotada como 75% de CH₄ e 15% CO₂, assim, balanceando a equação tem-se que:



Refazendo os cálculos de forma semelhante aos da Seção 5.3.2, resulta-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Vazões de Biogás e Ar para a realização dos testes.

Velocidade Gás (m/s)		Razão de Equivalência				
		Vazão SCFH	0,1	0,2	0,3	0,5
0,20	Biogás	0,99	1,84	2,83	4,56	7,01
	Ar	95,00	94,00	94,00	93,00	91,00
0,30	Biogás	1,18	2,40	4,14	6,73	10,44
	Ar	142,00	143,00	143,00	140,00	136,00

5.3.4 Ensaio com Gás Simulado “A”

Neste teste, também, realiza-se os procedimentos de partida da caldeira e regulagens iniciais de instrumentos com GNV. Em seguida, é mostrada na Tabela 14 a seqüência em que aconteceram os testes de GNV e Gás Simulado “A”, representada por letras maiúsculas, destaca-se que a ordem de realização segue à alfabética.

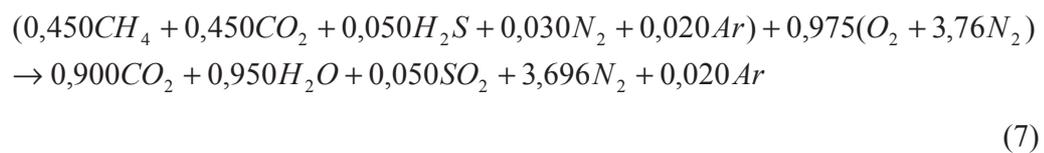
Tabela 14 - Seqüência de Testes para Gás Simulado “A”.

Φ	Gás Natural		Gás Simulado “A”	
	vg = 0,2 m/s	vg = 0,3 m/s	vg = 0,2 m/s	vg = 0,3 m/s
0,1	A	C	B	D
0,3	E	G	F	H
0,5	I	K	J	L
0,8	M	O	N	P
0,9	Q	R		

Para o cálculo das vazões de ar e combustível, foi imprescindível que se levasse em consideração o fato de que há uma quantidade considerável de gases inertes, e caso isso fosse desprezado, poderia acarretar em uma operação em maiores velocidade de filtração no interior do reator do que as apresentadas.

Para a realização destes experimentos, houve a necessidade de implementação de outro exaustor no laboratório, visto a toxicidade da amostra de elevada concentração de H_2S .

A amostra de Gás Simulado “A” empregada é constituída de 45% de CH_4 , 45% de CO_2 , 5% de H_2S , 3% de N_2 e 2% de Ar. Após o balanceamento da equação verifica-se que:



Refazendo os cálculos de forma semelhante aos da Seção 5.3.2, resulta-se na Tabela 15.

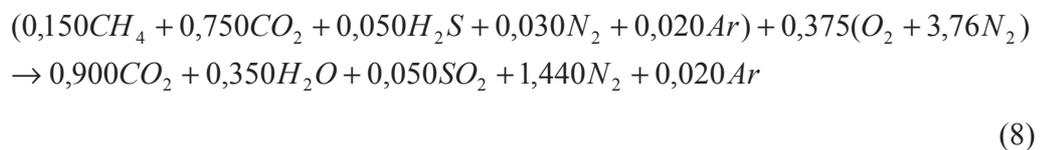
Tabela 15 - Vazões de Gás Simulado “A” e Ar para a realização dos testes.

Velocidade Gás (m/s)	Vazão SCFH	Razão de Equivalência		
		0,3	0,5	0,8
0,20	Gás Simulado “A”	7,19	11,46	17,10
	Ar	92,00	88,00	82,00
0,30	Gás Simulado “A”	10,94	17,33	25,65
	Ar	140,00	133,00	123,00

5.3.5 Ensaio com Gás Simulado “B”

Na realização destes ensaios foi levada em consideração a mesma rotina empregada na Seção 5.3.4, para o procedimento de partida, os primeiros ajustes nos instrumentos e a seqüência de operação para os diferentes Φ e v_{gf} .

Os experimentos relacionados ao Gás Simulado “B” seguem os mesmos cuidados que os empregados para o Gás Simulado “A”, diferindo, apenas, quanto à composição daquele que é de 15% de CH_4 , 75% de CO_2 , 5% de H_2S , 3% de N_2 e 2% de Ar, após o balanceamento da equação tem-se que:



Refazendo os cálculos de forma análoga a Seção 5.3.2, resulta-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Vazões de Gás Simulado “B” e Ar para a realização dos testes.

Velocidade Gás (m/s)	Vazão SCFH	Razão de Equivalência		
		0,3	0,5	0,8
0,20	Gás Simulado “B”	20,60	30,40	40,90
	Ar	78,00	69,00	58,00
0,30	Gás Simulado “B”	31,40	45,30	60,60
	Ar	119,00	103,00	86,00

5.4 Estudo Teórico do Processo

5.4.1 Modelo de Simulação de Reator Poroso de Fluxo Recíproco

A realização deste projeto de pesquisa a respeito da queima de gases especiais, como o biogás e o gás natural com elevadas concentrações de CO₂ e H₂S, teve, além da utilização da caldeira de queimador poroso para os estudos experimentais, uma análise teórica apoiada por um modelo de simulação desenvolvido a partir dos princípios da Combustão de Filtração. Esse modelo, construído para simular a queima de metano em um meio poroso, foi adaptado para análise do processo de queima desses gases para identificar os limites de inflamabilidade na caldeira porosa.

Modelar a “Combustão de Filtração” é relativamente complexo pela dificuldade intrínseca da característica transiente do processo, diferentemente da maioria dos processos de combustão, em que é proposto um conjunto de equações em regime permanente. Com base em Kennedy *et al.* (1995), sabe-se que a combustão em meio poroso irrestrito é um fenômeno tipicamente transiente. No protótipo da caldeira é adotado um sistema de reversão do escoamento da mistura ar-combustível, que flui no queimador poroso. A ação do sistema de reversão promove o confinamento da onda de reação, sem forçá-la a se estabilizar, em que a alternância do fluxo é garantida por um mecanismo eletrônico-pneumático. Contarin *et al.* (2003b) afirma que o funcionamento

do queimador com o fluxo reverso pode ser mais propriamente classificado como sendo periódico do que estacionário. Devido a esta peculiaridade, o único modo de simular a operação desse sistema com reversão é estabelecer um tempo de integração das equações.

O modelo numérico de simulação consegue fazer uma boa aproximação aos resultados experimentais. O modelo numérico é capaz de prever a composição dos gases de exaustão através de um mecanismo de reação detalhado. A reação é descrita como o resultado de um número de reações elementares mais propriamente do que de uma global. Essas reações elementares envolvem alta diversidade de espécies, inclusive intermediárias (mais numerosas), que são produzidas e imediatamente destruídas. O mecanismo de reação é razoavelmente complexo, capaz de prever a produção de NO_x e de CO, tomando em conta 49 espécies e 279 reações elementares, de acordo com Contarin (2001).

Em geral, o modelo trata basicamente do processo de transferência de calor a partir das equações de conservação de energia, de massa e de quantidade de movimento, acopladas às equações de estado e, também, às que tratam das espécies do processo de combustão, conforme segue abaixo:

i. A Equação da Continuidade

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

ii. A Equação da Energia da Fase Sólida (matriz porosa)

$$(1 - \varepsilon) c_{ps} \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left([k_s + k_r] \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + h_v (T_g - T_s) - \beta (T_s - T_0) \quad (10)$$

iii. A Equação da Energia da Fase Gasosa

$$c_{pg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left([k_g + (c_{pg} \rho_g) D_{ax}] \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) - c_{pg} \rho_g v_g \frac{\partial T_g}{\partial x} + \frac{h_v}{\varepsilon} (T_s - T_g) + h_{reação} W \quad (11)$$

iv. A Equação de Conservação das Espécies (produtos)

$$\rho_g \frac{\partial y_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left([D + D_{ax}] \frac{\partial y_p}{\partial x} \right) - \rho_g v_g \frac{\partial y_p}{\partial x} + W \quad (12)$$

Cabe ressaltar que o último termo do lado direito da equação da energia da fase sólida (Eq. 10) foi adotado como um artifício para representar a extração de energia do meio poroso através dos trocadores de calor. Através de experimentos, quanto às perdas de calor localizadas ao longo do corpo do reator, determinou-se a taxa de extração.

A reação química é contabilizada a partir da utilização de um modelo de reação do tipo Arrhenius de primeira ordem em *single-step*. O número de variáveis, considerando apenas a direção linha de centro do reator, está restrito a três: $T_g(x)$; $T_s(x)$; e $y_p(x)$. As condições de contorno que impostas ao modelo numérico são as seguintes:

$$T_g(0) = T_0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial x}(L) = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial y_p}{\partial x}(L) = 0 \quad (15)$$

$$k_s(0) = k_s(L) = 0 \quad (16)$$

$$y_p(0) = 0 \quad (17)$$

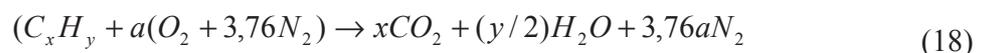
Observar que as condições expostas consideram o escoamento seguindo na direção “x”, no sentido de $x = 0$ para $x = L$. Quando o fluxo é invertido devido ao sistema de reversão, as condições devem ser ajustadas para o outro sentido.

O problema, por natureza, não permite uma solução em regime permanente, devido à alternância periódica do escoamento da mistura ar-combustível. Logo, o

processo se caracteriza pela coexistência de fenômenos muito rápidos (a combustão) arranjados com outros muito lentos (a transferência de calor para o meio poroso). O algoritmo foi compilado em linguagem FORTRAN, e o *software* de combustão, o PREMIX (*Sandia National Laboratories-USA*), apropriado para solução de chamas laminares pré-misturadas. Ele foi adaptado para considerar a interação entre a fase sólida (meio poroso) e a fase gás, sendo esse modelo desenvolvido pelo “*Energy Systems Laboratory*” (*Department of Mechanical Engineering - University of Illinois at Chicago - UIC*), como citam Contarin *et al.* (2003b). Entretanto, esse modelo foi adaptado para conceber a operação com biogás, no Laboratório de Combustão e Energias Renováveis (LACER) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará. Maiores detalhes consultar Anexo A.1.

5.4.2 Análise Teórica da Combustão

A quantidade estequiométrica de oxidante é a necessária para a completa queima de um determinado combustível. Se a quantidade de oxidante é superior à estequiométrica, a mistura é dita pobre. Enquanto, se existe uma quantidade menor que a estequiométrica, ela é dita rica. Com base em Turns (2000), a razão Ar-Combustível é determinada escrevendo os balanços atômicos, assumindo que os reagentes formam determinados produtos, para um hidrocarboneto de forma C_xH_y , a reação estequiométrica é dada por:



onde,

$$a = x + (y/4) \quad (19)$$

Simplificando, assume-se a composição de ar como sendo 21% de O_2 e 79% de N_2 (em volume), isto é, para cada mol de O_2 existem 3,76 mol de N_2 .

A razão Ar-Combustível é dada por:

$$\Phi_{\text{Estequiométrico}} = \left(\frac{m_{Ar}}{m_{\text{Combustível}}} \right)_{\text{Estequiométrico}} = \frac{4,76a}{1} \frac{PM_{Ar}}{PM_{\text{Combustível}}}$$

onde,

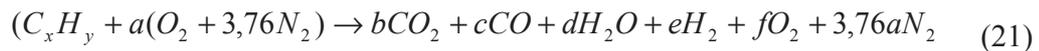
PM_{Ar} e $PM_{\text{Combustível}}$ são os pesos moleculares do ar e do combustível, respectivamente.

A razão de equivalência, Φ , é comumente usada para indicar quantitativamente, quando a mistura ar-combustível é rica, pobre ou estequiométrica. É definida como,

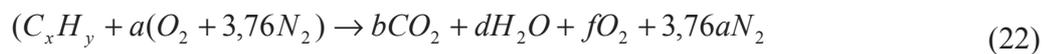
$$\Phi = \frac{\left(\frac{F}{A} \right)_{\text{Real}}}{\left(\frac{F}{A} \right)_{\text{Teórico}}} \quad (20)$$

Por esta definição, pode-se verificar que para misturas ricas $\Phi > 1$, para misturas pobres $\Phi < 1$ e, para mistura estequiométrica, tem-se $\Phi = 1$.

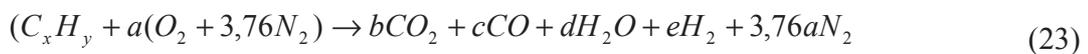
A partir das considerações citadas, pode-se desenvolver relações para o cálculo dos produtos da combustão, nas misturas ricas e pobres. Assumindo que não há dissociação, a combustão de um hidrocarboneto arbitrário com ar pode ser representada por:



Quando ($\Phi \leq 1$), isto é, para misturas pobres ou estequiométricas, a Equação 21 torna-se:



Quando ($\Phi > 1$), isto é, para misturas ricas, a Equação 21 torna-se:



onde:

$$a = \frac{(x + \frac{y}{4})}{\Phi} \quad (24)$$

Para misturas pobres, foco desta dissertação, ou estequiométricas os coeficientes c e e são iguais a zero, pois o oxigênio (O_2) é suficiente para a combustão completa do combustível reagente e forma-se CO_2 e H_2O . Os coeficientes b , d e f são dados por:

$$b = x \quad (25)$$

$$c = 0 \quad (26)$$

$$d = \frac{y}{2} \quad (27)$$

$$e = 0 \quad (28)$$

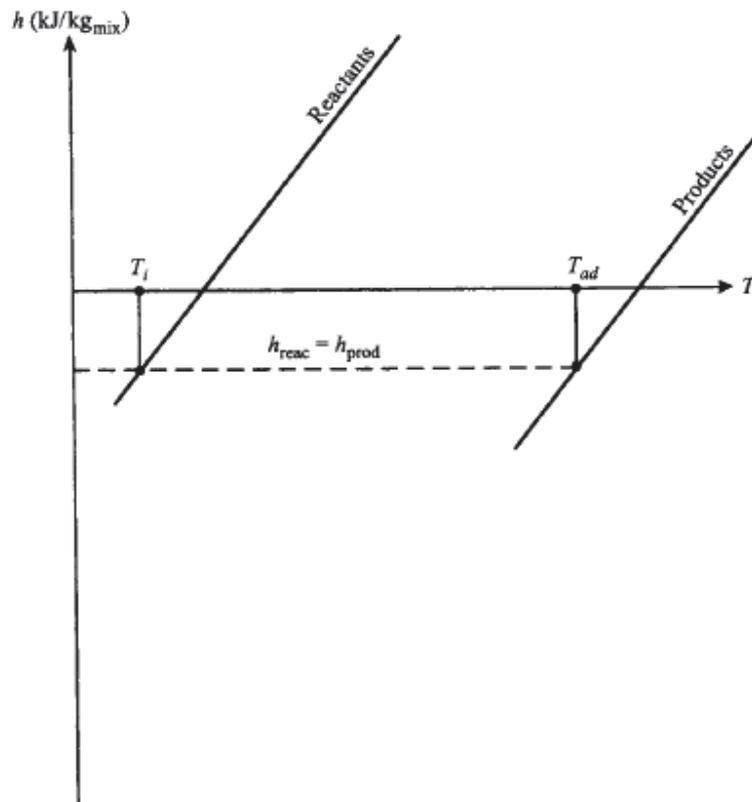
$$f = \frac{(1 - \Phi)}{\Phi} (x + \frac{y}{4}) \quad (29)$$

Se um determinado combustível queima adiabaticamente em uma pressão constante, a entalpia absoluta dos reagentes em um estado inicial ($T = 298 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$) é igual a entalpia absoluta dos produtos no estado final ($T = T_{Ad}$ e $P = 1 \text{ atm}$), equacionando tem-se que:

$$H_{Reac}(T_i, P) = H_{Prod}(T_{Ad}, P) \quad (30)$$

Esta definição é ilustrada graficamente na Figura 17. O conceito de Temperatura de Chama Adiabática pode ser conhecido pela composição dos produtos da combustão, que é de interesse para se ter uma expectativa da temperatura de operação no reator, em função da razão de equivalência e da velocidade da mistura ar-combustível.

Figura 17 - Diagrama h-T a pressão constante da Temperatura Adiabática de Chama.



Fonte: Turns (2000).

5.4.3 Análise Termodinâmica: Balanço de Energia

Como mencionado em seções anteriores, o sistema de extração de energia da caldeira empregou um par de trocadores de calor em cada uma das extremidades para remoção de calor. O fluxo de gases quentes vindos da zona central localizada no platô central aquece os trocadores de calor instalados na extremidade do reator a jusante do platô. E os trocadores de calor da outra extremidade, a montante da zona de reação, são aquecidos por efeito de condução e radiação. Entretanto, a mistura fresca entrando no queimador resfria esses trocadores de calor (montante), por efeito de convecção.

Por essa razão, a potência extraída pelos trocadores de calor foi definida como o produto da taxa de fluxo global de massa de água (que alimenta ambos trocadores) pelo calor específico da água a pressão constante e pela variação de temperatura entre a

entrada e a saída da caldeira ΔT ; mais o calor latente da água h_{fg} . Isso está expresso na equação abaixo:

$$\dot{Q}_{ex} = (\dot{m}c_p \Delta T_{fg})_{H_2O} \quad (31)$$

A eficiência de extração de calor (η_{extr}) foi determinada como a razão entre a energia transferida para o fluxo de água nos trocadores de calor e a energia química provida pelo combustível, que está expressa pela seguinte equação:

$$\eta_{extr} = \frac{\dot{Q}_{ex}}{\dot{Q}_{quim}} \quad (32)$$

onde a potência química é proporcional ao produto da vazão mássica de combustível pelo seu poder calorífico inferior (PCI), sendo expresso pela equação a seguir:

$$\dot{Q}_{quim} = (\dot{m}.PCI)_{CH_4} \quad (33)$$

Capítulo 6- Análises e Discussões

6.1 Resultados de Simulações

Simulações *One-Step*

As Figuras 18, 19 e 20 mostram os resultados numéricos do modelo *one-step* utilizando metano nas proporções 15%, 45% e 75%, respectivamente, e com velocidade de escoamento dos gases igual a 0,20 m/s. Nestas simulações, a concentração de H₂S existente nos Gases Simulados “A” e “B” é considerada como concentração de CO₂ e seguiu-se o Modelo de Referência citado no Capítulo 5.

O perfil de distribuição de temperatura para o Gás Simulado “B” apresentado na Figura 18 aponta um limite de inflamabilidade próximo de $\Phi = 0,90$ enquanto na Figura 19, para o Gás Simulado “B” para misturas com razões de equivalência próximas de 0,30 a combustão se processa, não se mantendo para Φ menores. Neste caso, o modelo serve apenas como um suporte para facilitar a identificação de qual é o limite real, porque não foi incluído no processo o poder calorífico do H₂S. Então, de posse desses resultados, pôde-se minimizar o tempo de teste e os cuidados nas razões de equivalência em torno do valor indicado pela simulação.

Figura 18 – Perfil de distribuição de temperatura variando Φ , $v_g = 0,20$ m/s. (Gás Simulado “B”).

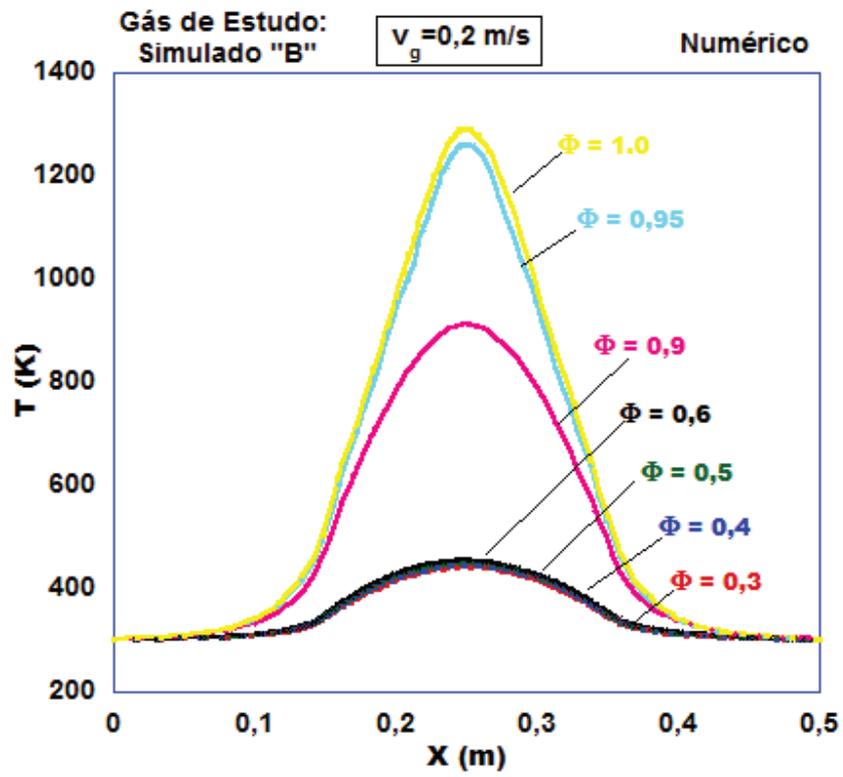
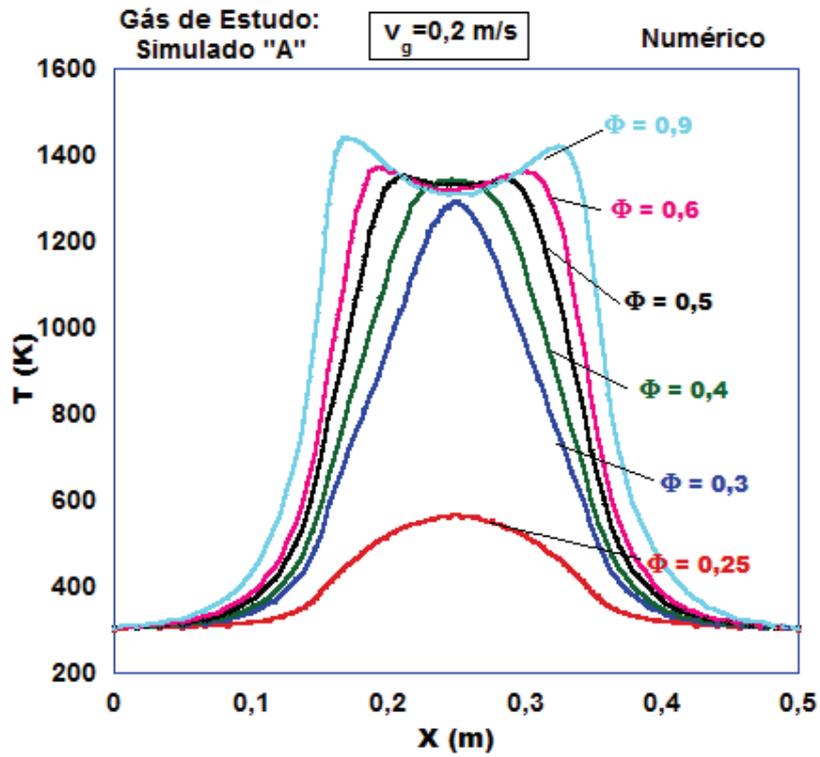
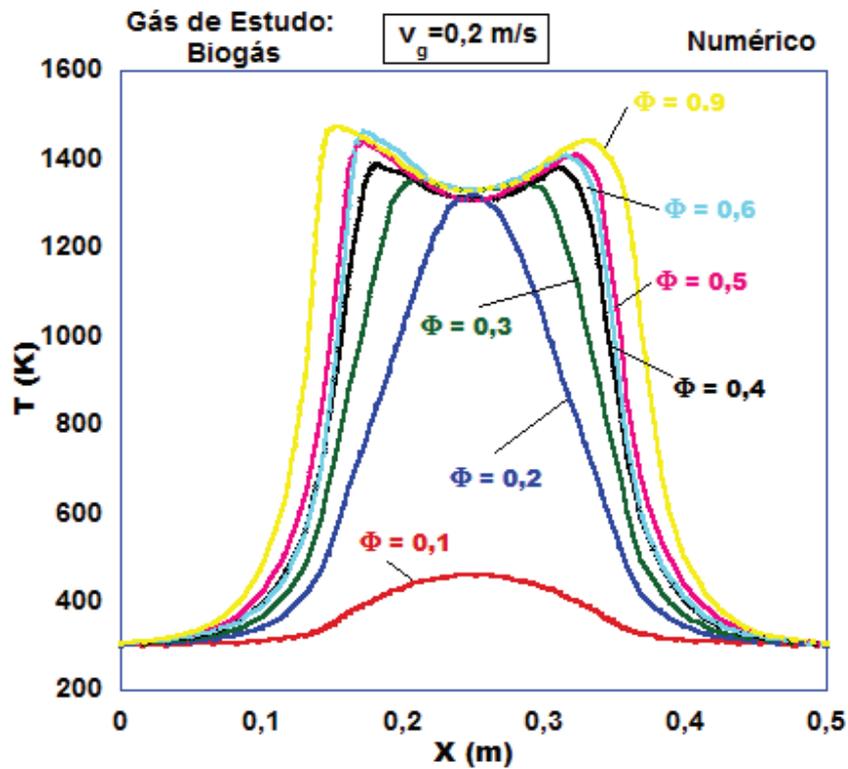


Figura 19 – Perfil de distribuição de temperatura variando Φ , $v_{gf} = 0,20$ m/s. (Gás Simulado “A”).



A Figura 20 apresenta os perfis de distribuição de temperatura para o biogás do LCCV, pode-se verificar que com a alteração do percentual de CO_2 para 25%, há uma pequena alteração no comportamento da reação e, ainda, o limite de inflamabilidade também é estendido até aproximadamente, $\Phi \geq 0,20$.

Figura 20 – Perfil de distribuição de temperatura variando Φ , $v_{gf} = 0,20$ m/s.(Biogás).



Simulações Multi-Step

As Figuras 21 e 22 mostram os resultados numéricos de emissões de CO e NO_x com o metano, para velocidade de escoamento igual a 0,30 m/s, respectivamente, em comparação com dados obtidos para os experimentos. Pelos resultados obtidos, verifica-se que o modelo representa, com certa fidelidade, as emissões de monóxido de carbono até o valor de $\Phi = 0,7$. Em verdade, o modelo foi desenvolvido para o modelamento de combustão de misturas ar-combustível ultra-pobres em meio poroso. Em misturas com Φ acima desse valor, os valores experimentais distorcem bastante dos valores simulados. Uma tentativa de explicar esse fenômeno seria assumir que há uma tendência de saturação de combustível nos poros do leito, de forma que haveria vários pontos com misturas próximo da estequiometria, ou até misturas levemente ricas. Teoricamente, esse fato justificaria emissões de CO semelhante aos obtidos em combustores convencionais. Sobretudo, observa-se que o modelo precisa ser otimizado porque foram obtidos com os experimentos valores melhores do que com a simulação.

Figura 21 – Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30$ m/s – numérica e experimental (Metano).

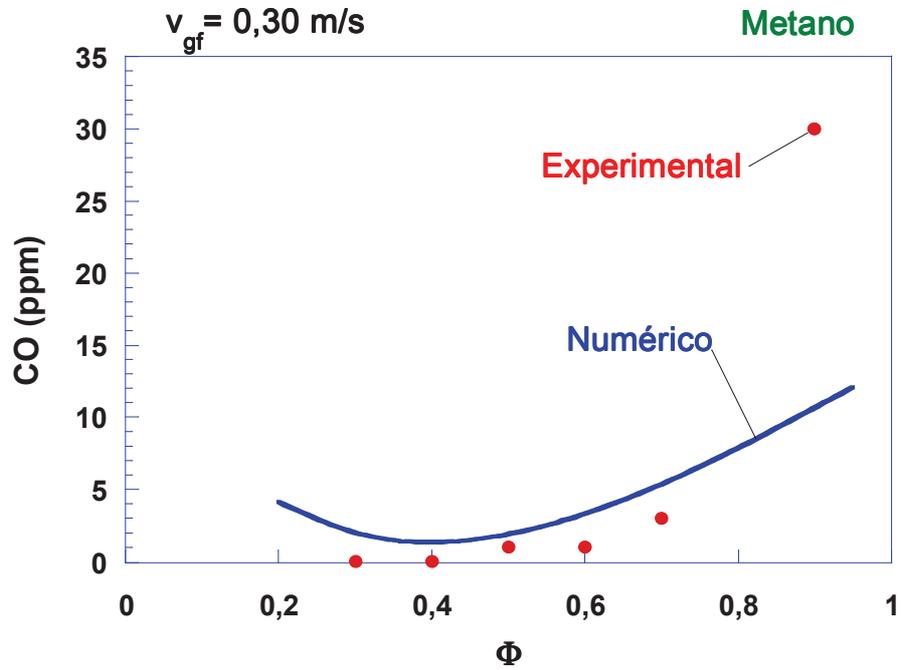
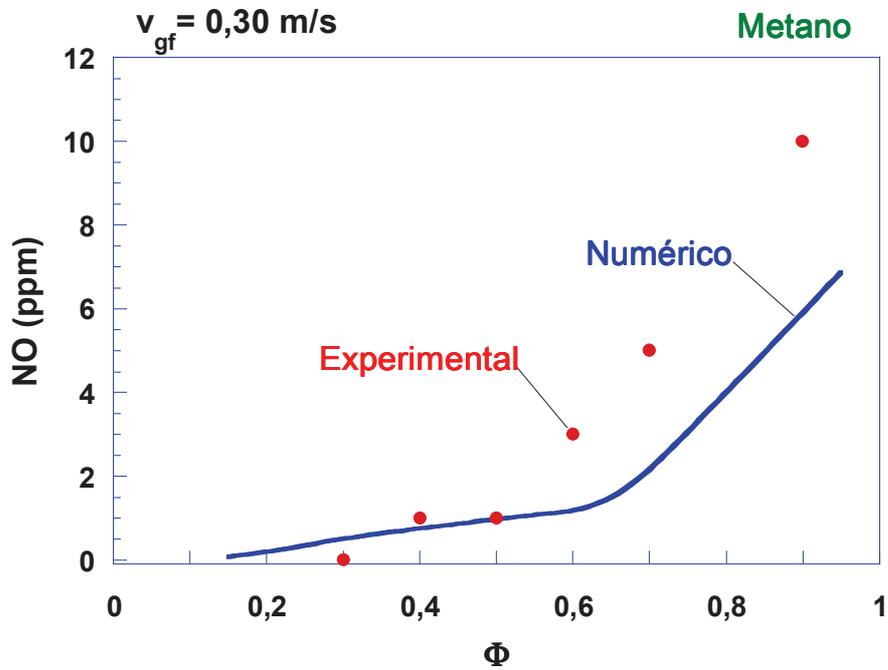
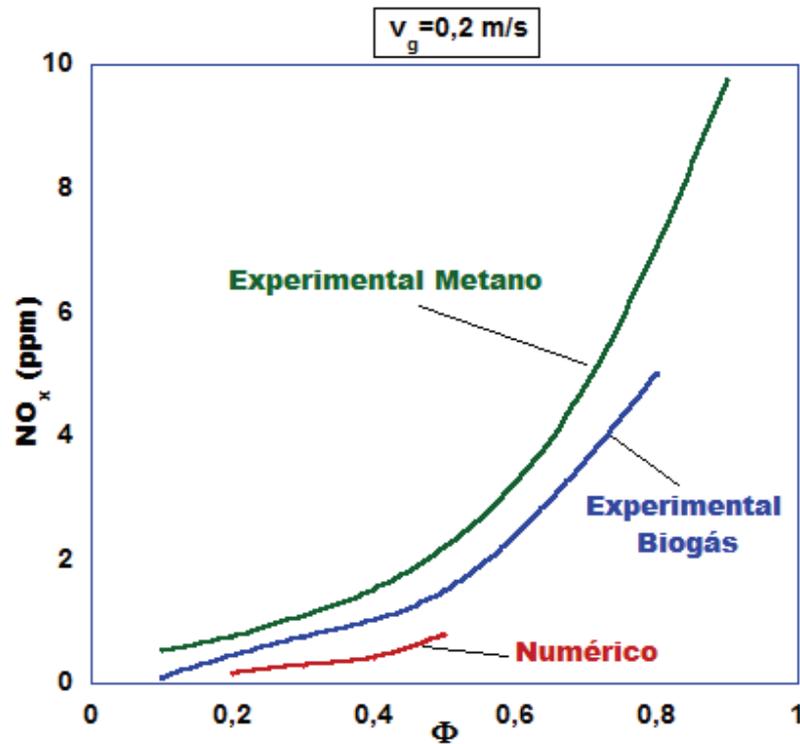


Figura 22 – Emissões de NO_x para $v_{gf} = 0,30$ m/s – numérica e experimental (Metano).



Semelhante ao que ocorre com os perfis de emissões de CO, os resultados dos testes experimentais para valores de $\Phi > 0,6$ tendem a apresentar distorção em relação aos valores obtidos com a simulação.

Figura 23 – Emissões de NO_x para $v_{gf} = 0,20$ m/s – numérica e experimental (Metano e Biogás).



A Figura 23 representa os valores de emissões de NO_x obtidos com os experimentos e alguns dados de simulação da caldeira com o biogás do LCCV, para misturas com valores de Φ menores de 0,6. Verifica-se que o modelo sinaliza razoavelmente a tendência do processo. Simulações com valores de razão de equivalência superiores apresentaram dificuldade de convergência.

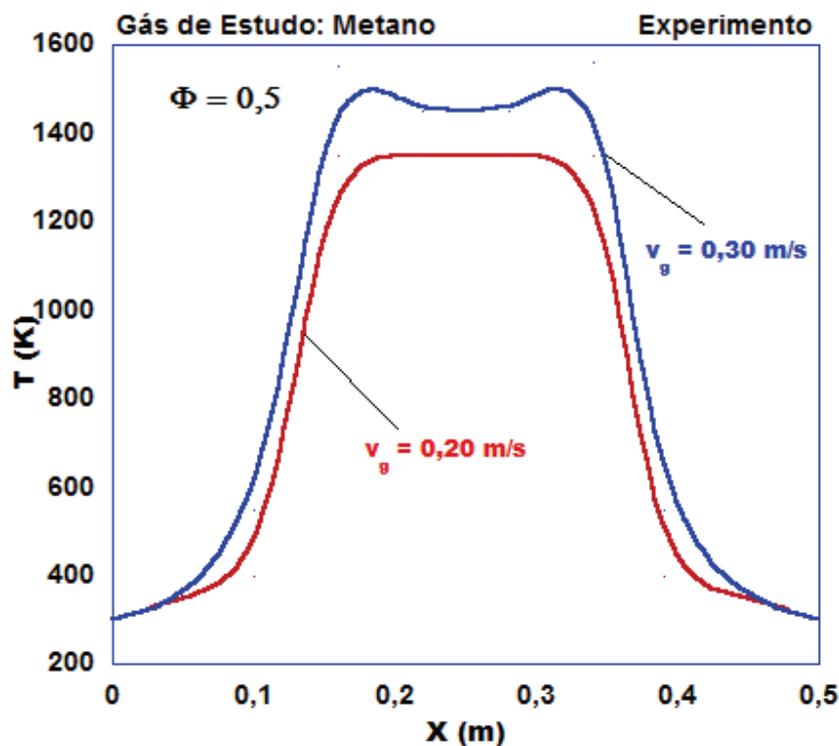
6.2 Análise de Experimentos

As Figuras 24 a 34 mostram os perfis de temperatura experimentais para metano, gás natural veicular, biogás e gás simulado “A”, com $v_{gf} = 0,20$ m/s e $v_{gf} = 0,30$ m/s. A Figura 24 ilustra o comportamento do metano para $\Phi = 0,5$. As Figuras 25 a 27 são referentes ao gás natural veicular, para razões de equivalência de 0,30, 0,5 e 0,80. As

Figuras 28 a 31 abordam a distribuição do biogás para Φ iguais a 0,1, 0,3, 0,5 e 0,8. E finalmente, as Figuras 32 a 34 são os perfis para o gás simulado “A” em razões e equivalência 0,3, 0,5 e 0,8.

Observando as Figuras 24 a 34 verifica-se que os valores máximos dos perfis de temperatura aumentam significativamente conforme a velocidade do escoamento dos gases aumenta, mantendo uma evidente proporção entre os perfis. Variando a velocidade da mistura ar-combustível entrando no reator de 0,2 m/s para 0,3 m/s, independentemente dos valores de Φ , a temperatura máxima (pico) de combustão varia da faixa de 1350K para 1650K.

Figura 24 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gr} com $\Phi = 0,50$.



As Figuras 25, 26 e 27 confirmam a mesma tendência para o gás natural de aumento dos picos de temperaturas conforme aumenta a velocidade da mistura ar-combustível que atravessa o queimador da caldeira, como sinaliza os resultados do modelamento.

Figura 25 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,30$.

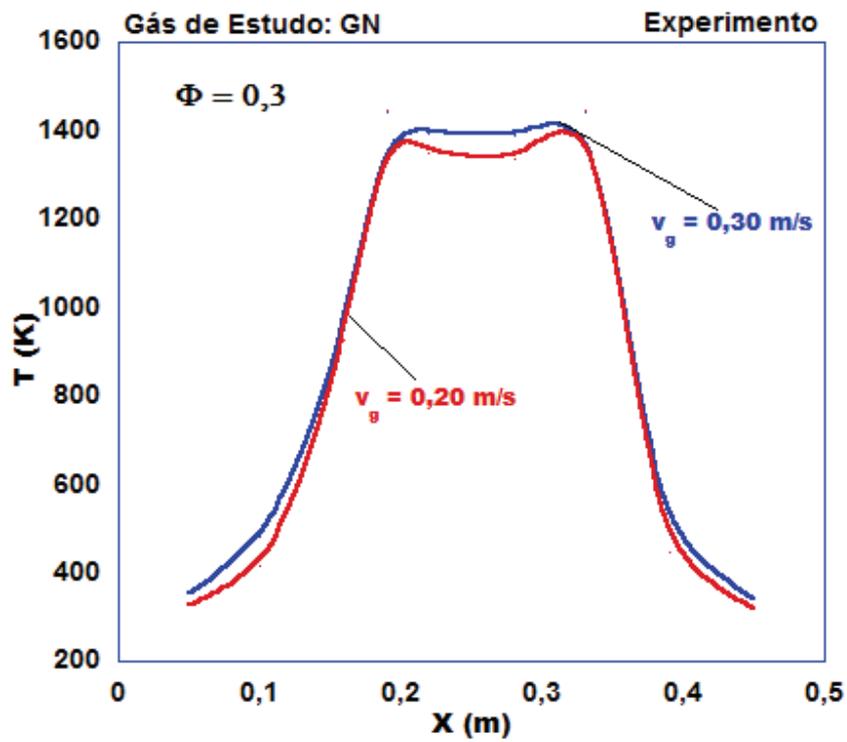


Figura 26 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,50$.

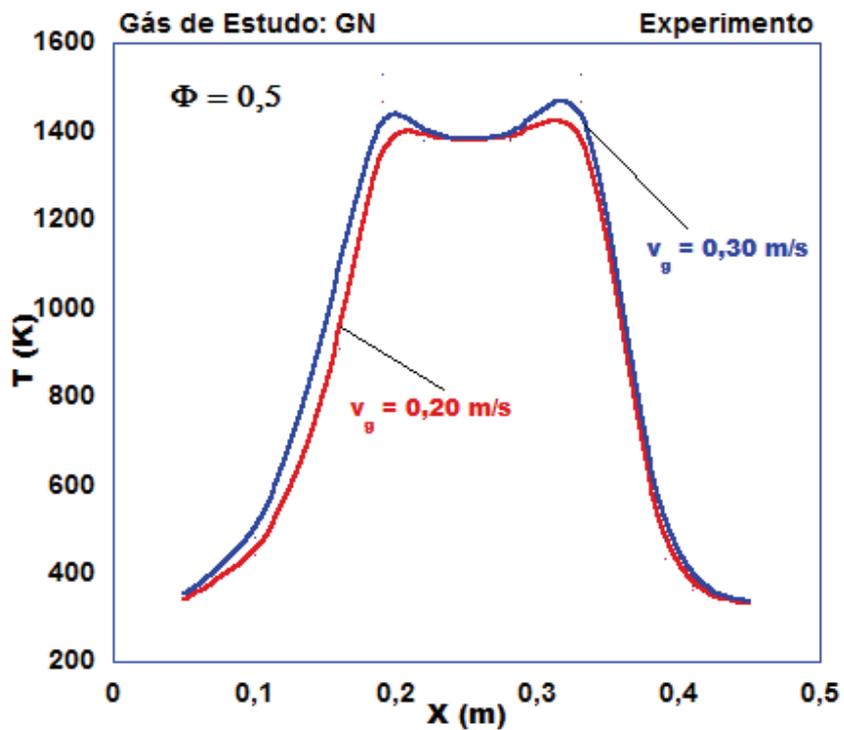
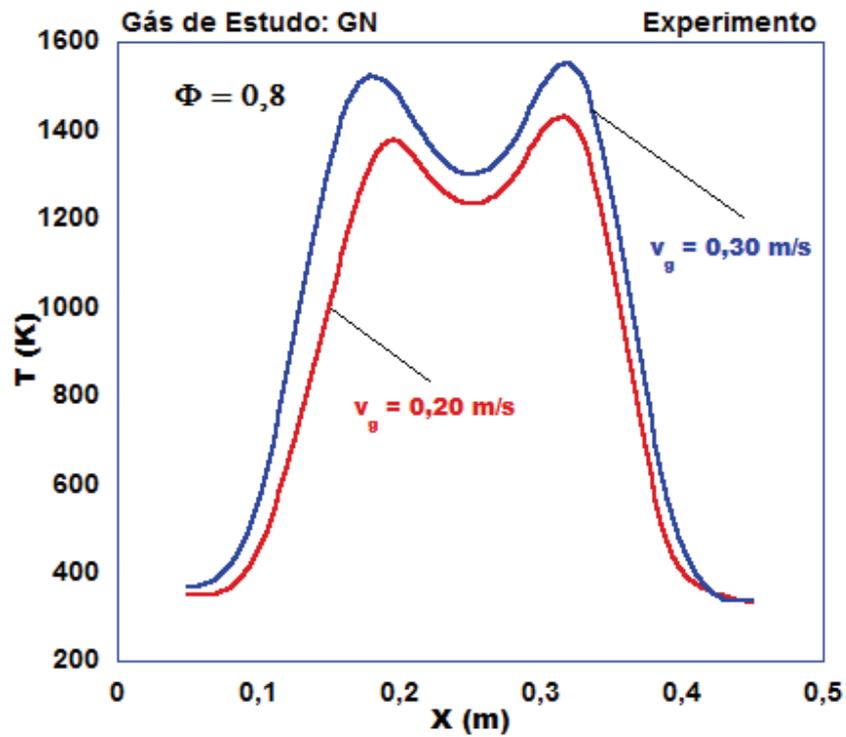


Figura 27 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,80$.



As Figuras 28 a 31 têm o objetivo de demonstrar que na combustão de filtração de um combustível com concentração de CO_2 , como é o caso da operação com LCCV, o limite de inflamabilidade inferior com $\Phi = 0,1$ não foi alterado, em relação ao que ocorre com o metano.

Figura 28 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,10$.

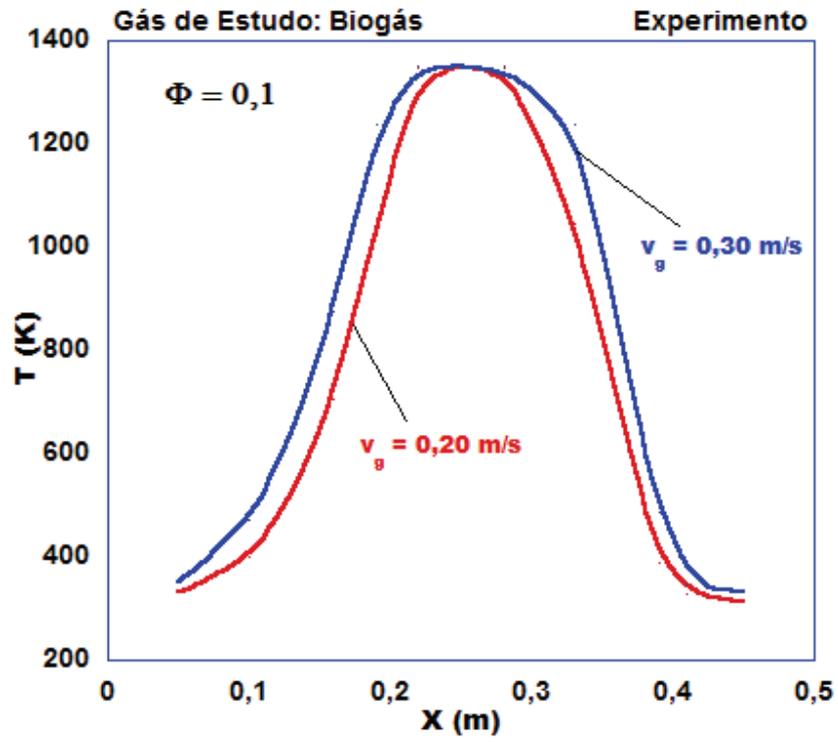


Figura 29 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,30$.

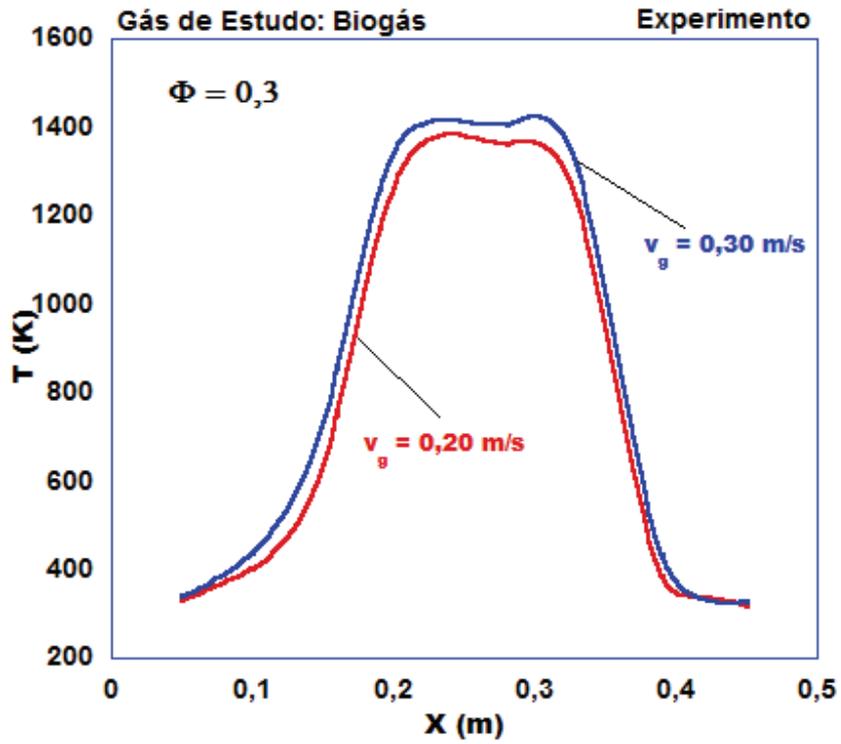


Figura 30 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,50$.

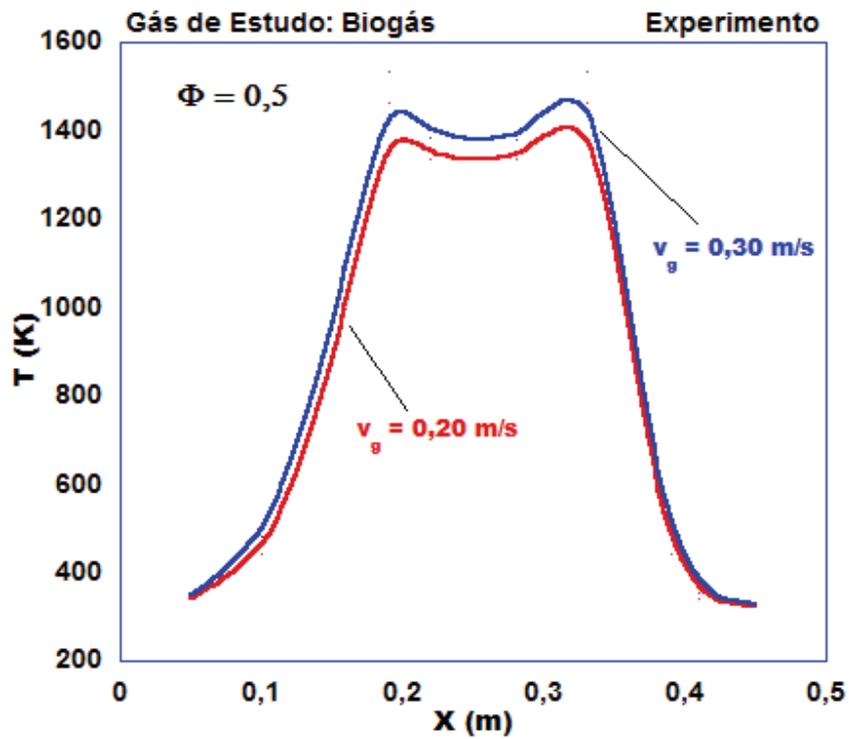
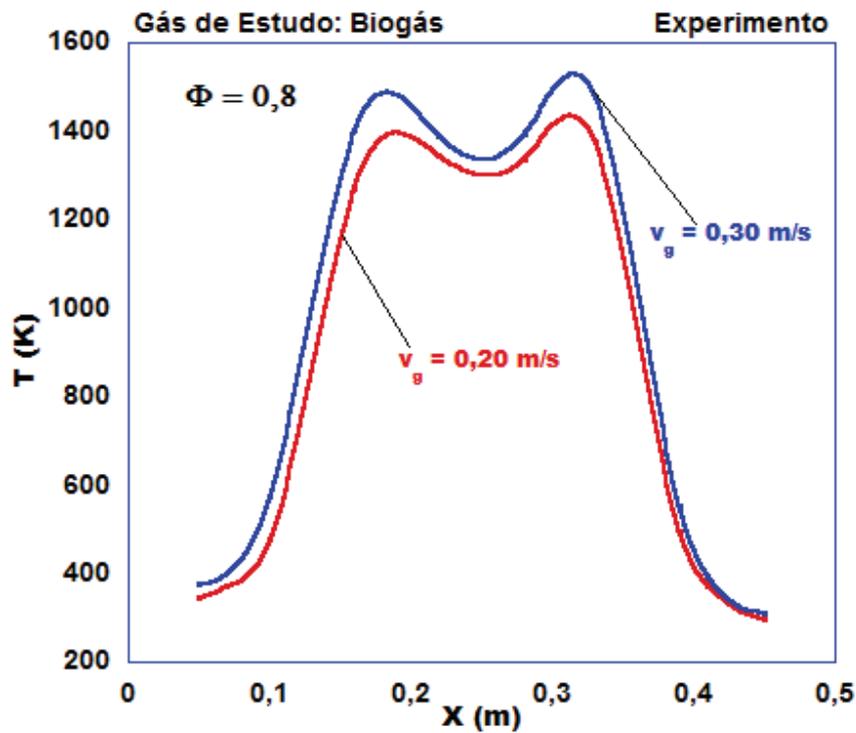


Figura 31 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,80$.



O efeito da razão de equivalência no perfil de temperatura para o gás simulado “A” foi apresentado nas Figuras 32 a 34. Os resultados experimentais demonstram a influência desse parâmetro nos perfis de temperaturas, que foram obtidos com a caldeira operando a uma velocidade de escoamento dos gases de 0,20 m/s e 0,30 m/s.

Os experimentos foram realizados variando razões de equivalência desde misturas ar-combustível ultra-pobres ($0,30 \leq \Phi$) até misturas próximo da estequiometria ($\Phi = 0,80$), ressaltando que o interesse da pesquisa foi exatamente a região ultra-pobre, onde as caldeiras convencionais não conseguem operar. Observa-se que, o pico das temperaturas aumenta conforme o crescimento da razão de equivalência, semelhante ao que ocorre com os outros combustíveis testados neste trabalho.

Figura 32 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,30$.

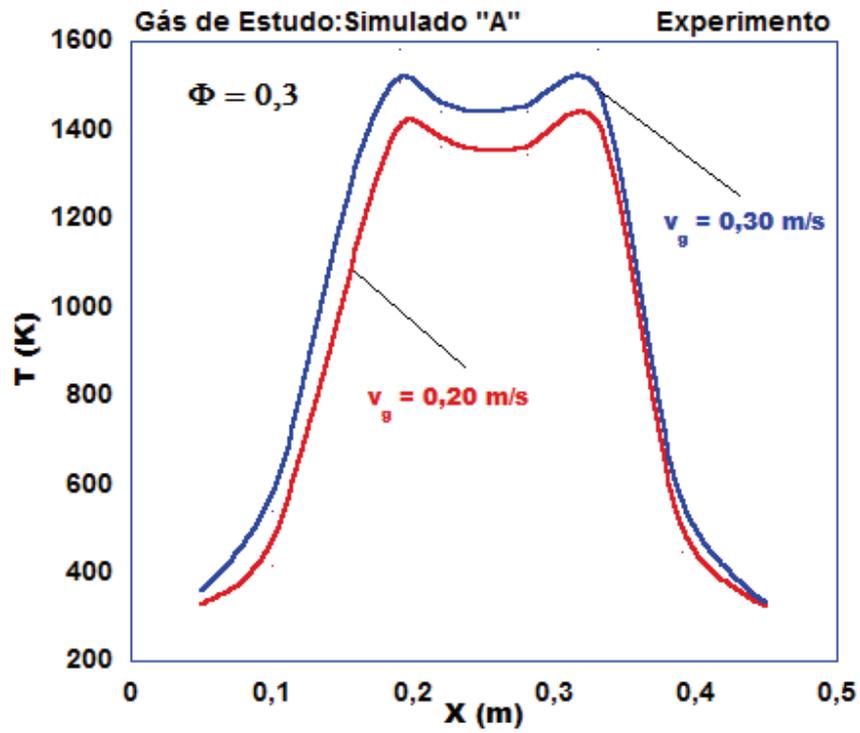


Figura 33 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,50$.

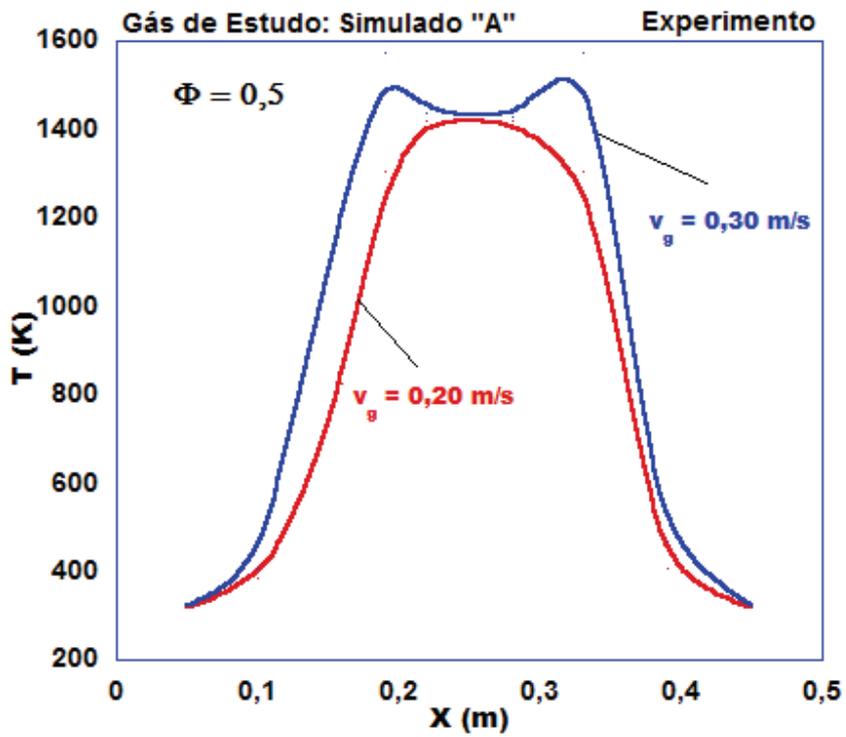
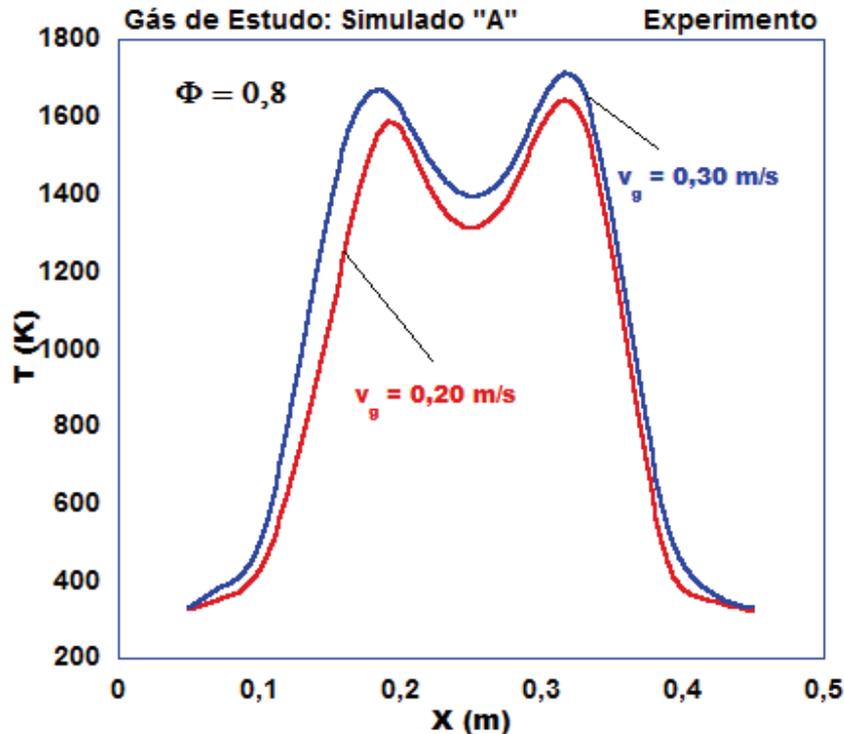


Figura 34 - Perfil de distribuição de temperatura variando v_{gf} com $\Phi = 0,80$.



As Figuras 35 e 36 apresentam os efeitos da razão de equivalência sobre a produção de NO_x para diferentes velocidades de escoamento dos gases e para os diferentes combustíveis objeto de estudo. As emissões de NO_x apresentam valores similares ao comportamento da curva de emissões da combustão com metano, i.e., crescem com aumentos da razão de equivalência. Se Φ é menor que 0,6, a emissão de NO_x é menor que 4 ppm, para ambas as velocidades de escoamento dos gases. Baseado ainda nessas figuras, observa-se na faixa de $0,5 \leq \Phi \leq 0,7$ um comportamento que não obedece a uma tendência esperada nas emissões de NO_x . Esses pontos podem caracterizar uma transição na interface da região subadiabática e superadiabática, onde os fenômenos de transferência de calor entre o gás e o meio poroso passam a ter proporções diferentes, além de haver mudança de sentido da velocidade de propagação da onda.

Figura 35 - Emissões de NOx para ambas v_{gf} – experimental biogás.

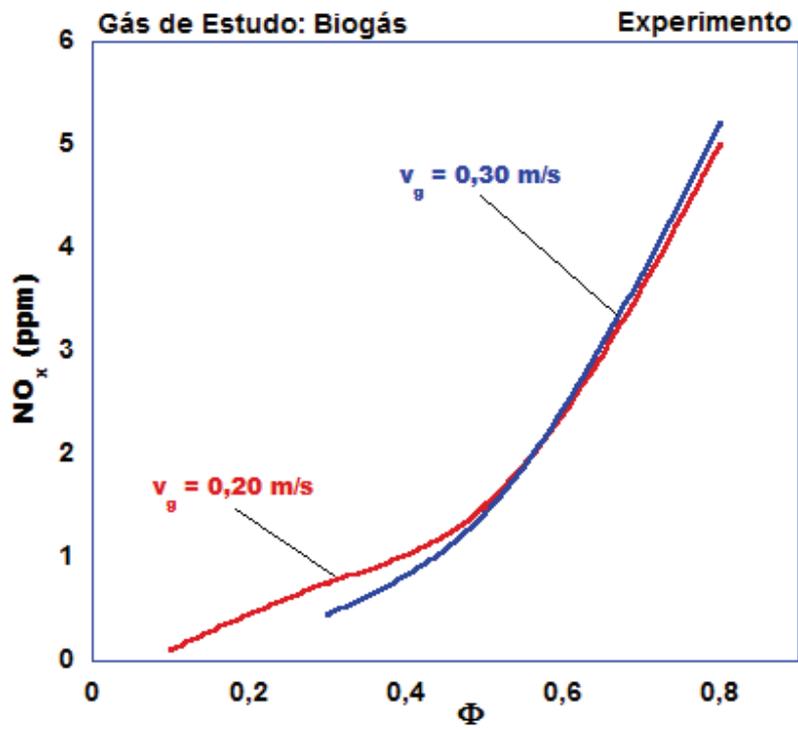
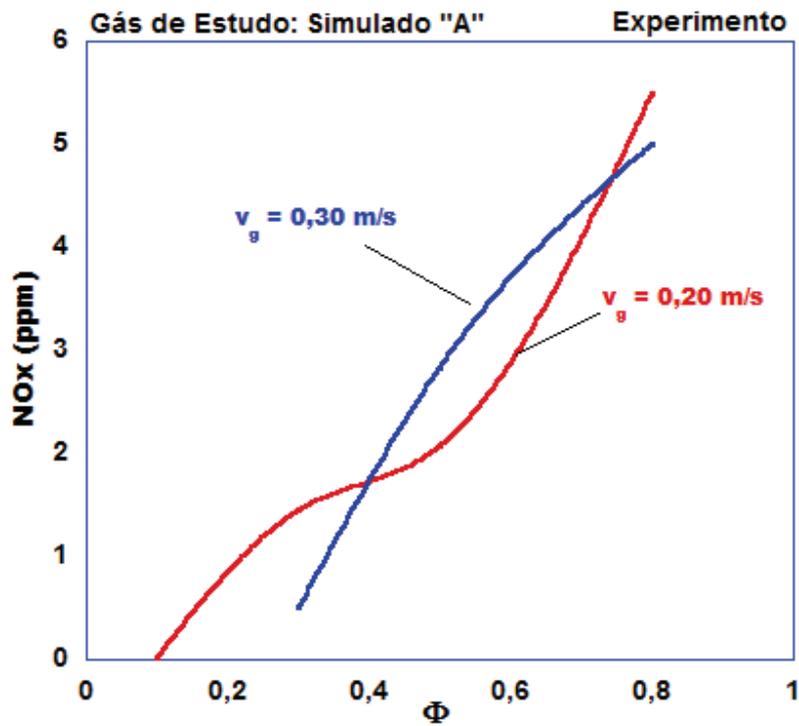
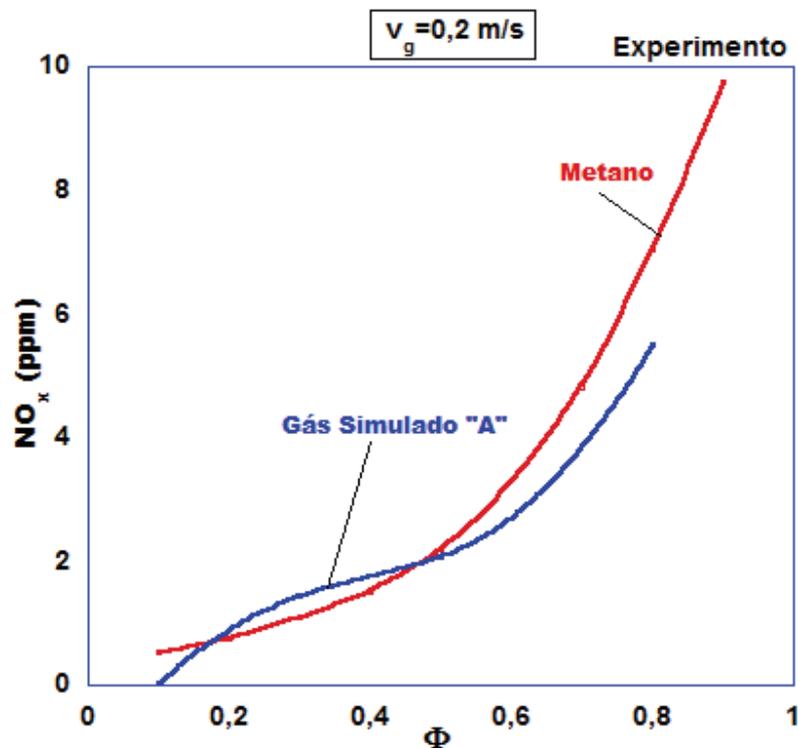


Figura 36 - Emissões de NOx para ambas v_{gf} – experimental gás simulado "A".



A Figura 37 possibilita verificar se há uma tendência nas emissões de NO_x para o gás simulado “A” comparado ao metano, verificou-se que em velocidades de escoamento iguais a 0,20 m/s o gás simulado “A” apresenta-se com maiores emissões de monóxido de nitrogênio para Φ até aproximadamente, iguais a 0,5, a partir desta razão, o metano passaria a produzir maiores concentrações deste poluente.

Figura 37 - Emissões de NO_x para $v_{gf} = 0,20\text{m/s}$ – experimental gás simulado “A” e metano.



A Figura 38 mostra as emissões de NO_x para o gás simulado “A” comparado ao biogás, em velocidades de escoamento iguais a 0,20 m/s. E a Figura 39 compara as emissões de monóxido de nitrogênio entre o gás natural e o biogás, para $v_{gf} = 0,20\text{m/s}$. Verifica-se que o gás simulado “A” apresenta concentrações de NO_x superiores as do biogás. O mesmo acontece com o gás natural em relação ao biogás.

Figura 38 - Emissões de NOx para $v_{gf} = 0,20\text{m/s}$ – experimental gás simulado “A” e biogás.

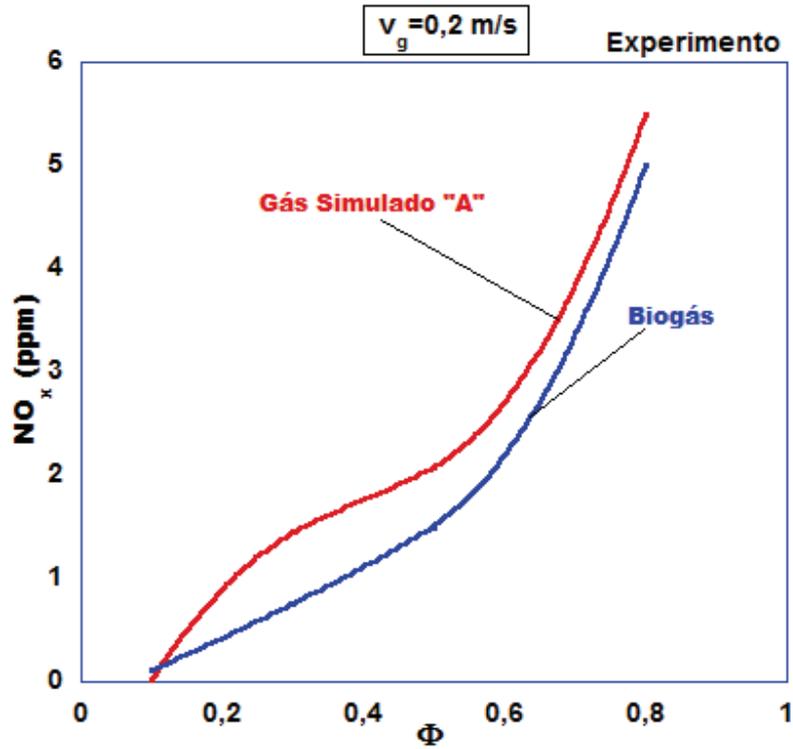
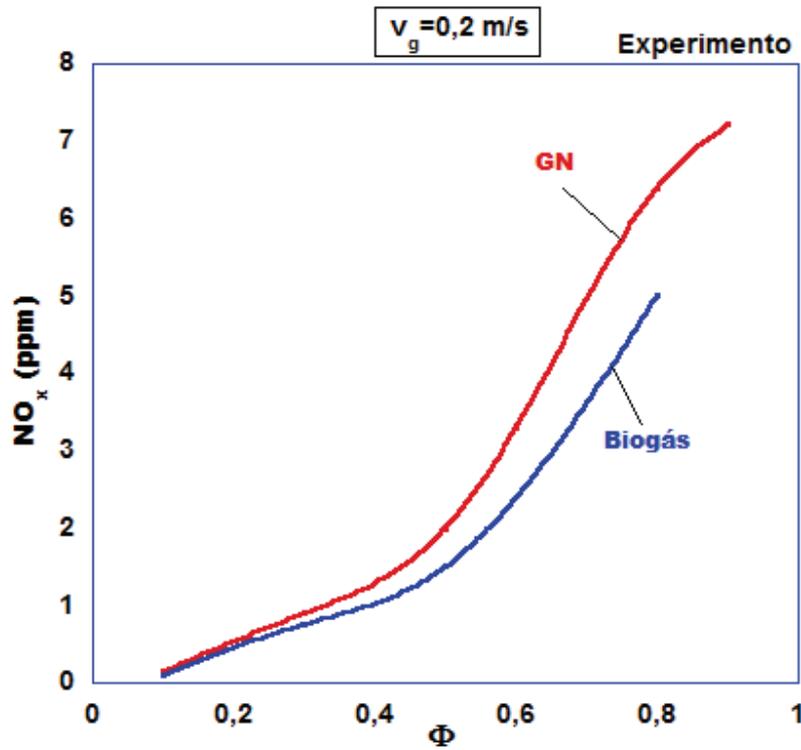


Figura 39 - Emissões de NOx para $v_{gf} = 0,20\text{m/s}$ – experimental gás natural e biogás.



A Figura 40 apresenta os efeitos da razão de equivalência sobre a produção de NO_x para velocidades de escoamento dos gases igual a 0,20 m/s para os combustíveis de estudo do presente trabalho. Para $v_{gf} = 0,20$ m/s, os perfis de tendência mostram que para $\Phi \leq 0,5$ as maiores emissões de NO_x são as do gás simulado “A”, seguido do metano, gás natural e biogás. E para $\Phi > 0,5$, o metano é o gás com maiores emissões, seguido do gás natural, gás simulado “A” e biogás.

Figura 40 - Dados experimentais relativos às Emissões de NO_x para $v_{gf} = 0,20$ m/s.

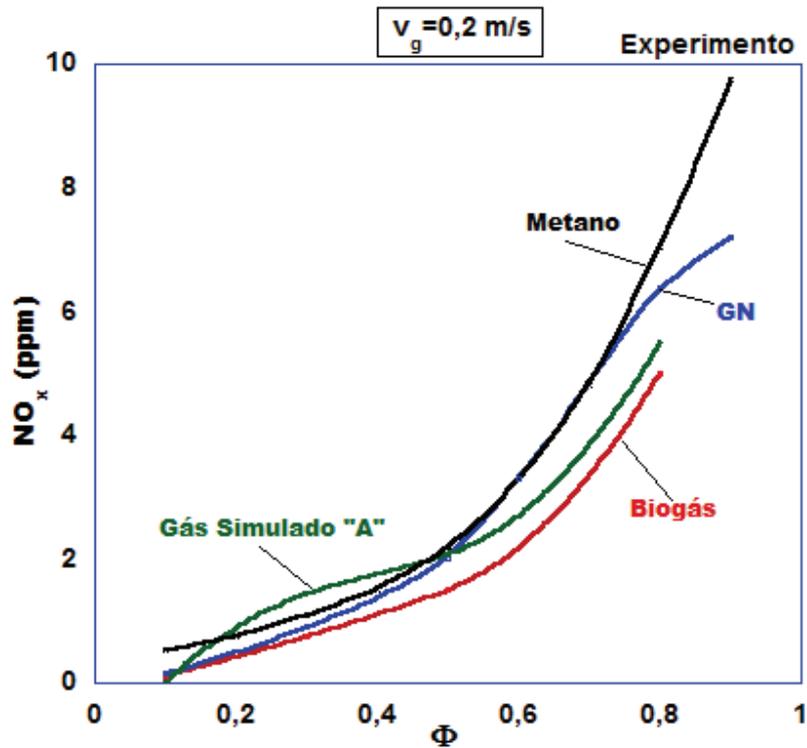


Figura 41 - Emissões de CO para ambas v_{gf} – experimental metano.

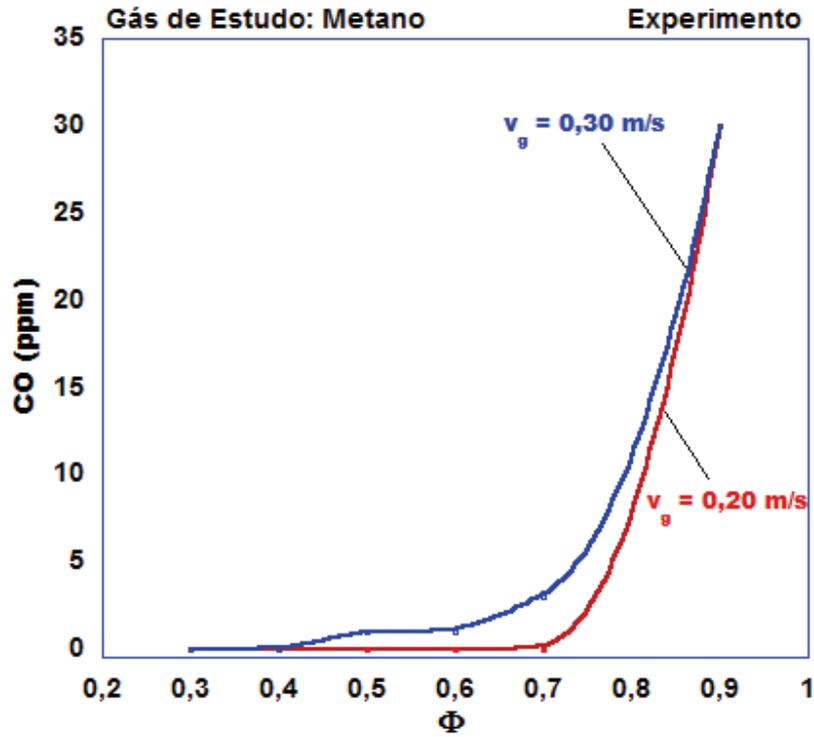


Figura 42 - Emissões de CO para ambas v_{gf} – experimental biogás.

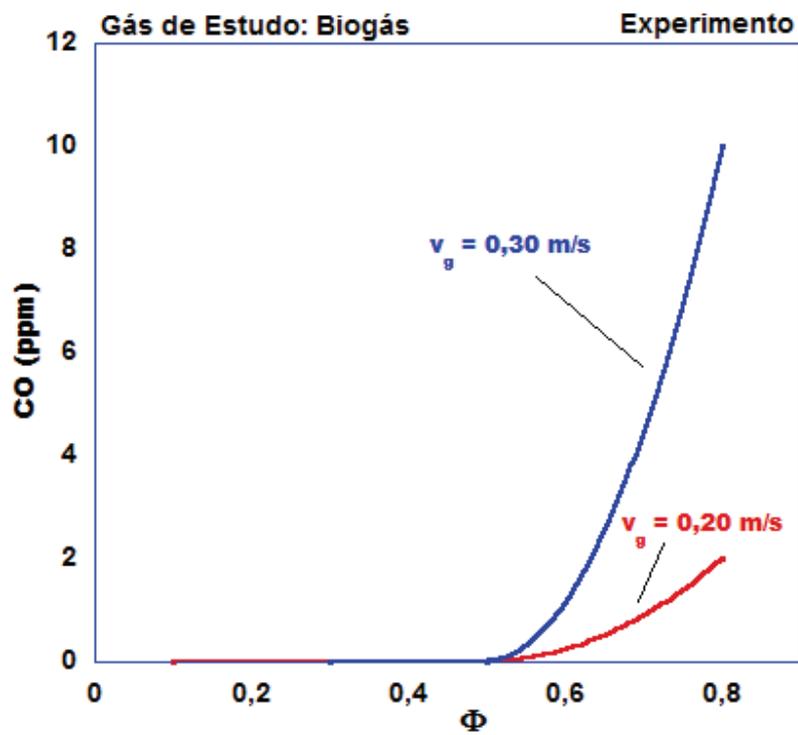
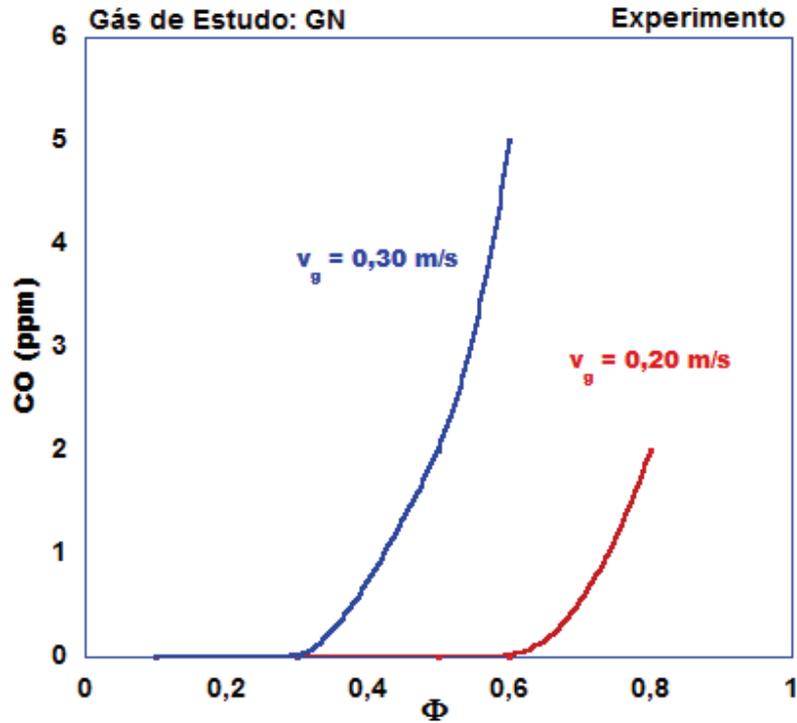


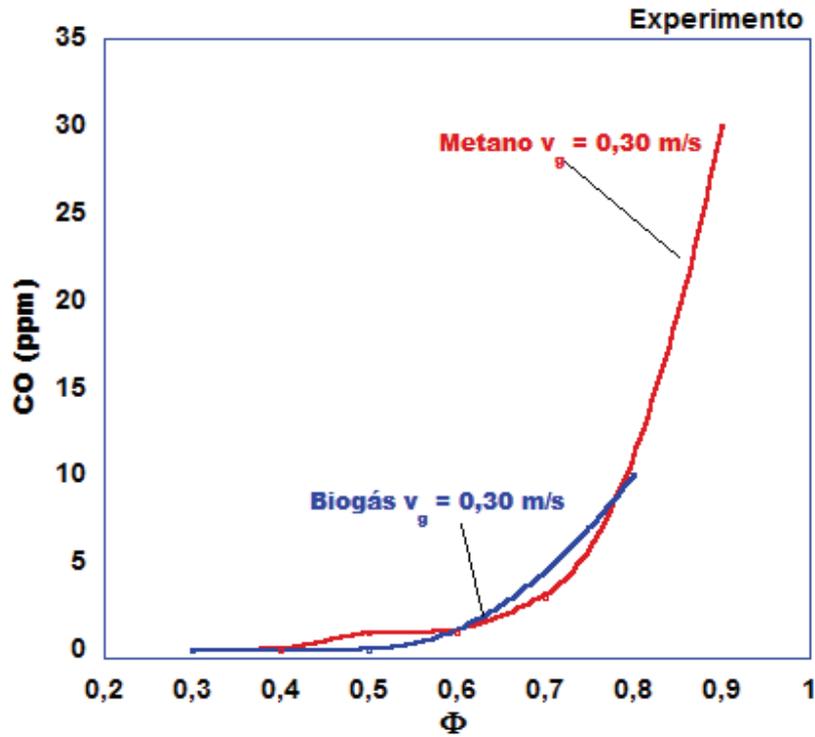
Figura 43 - Emissões de CO para ambas v_{gf} – experimental gás natural.



As Figuras 41 a 43 mostram os efeitos da razão de equivalência na produção de CO para diferentes velocidades de escoamento dos gases. É verificado que as emissões de CO são menores que 1 ppm para mistura ultra-pobres, em baixas velocidades de escoamento dos gases. Baseado nessa figura é possível concluir que aumentos da velocidade de escoamento dos gases resultam em maior produção de CO.

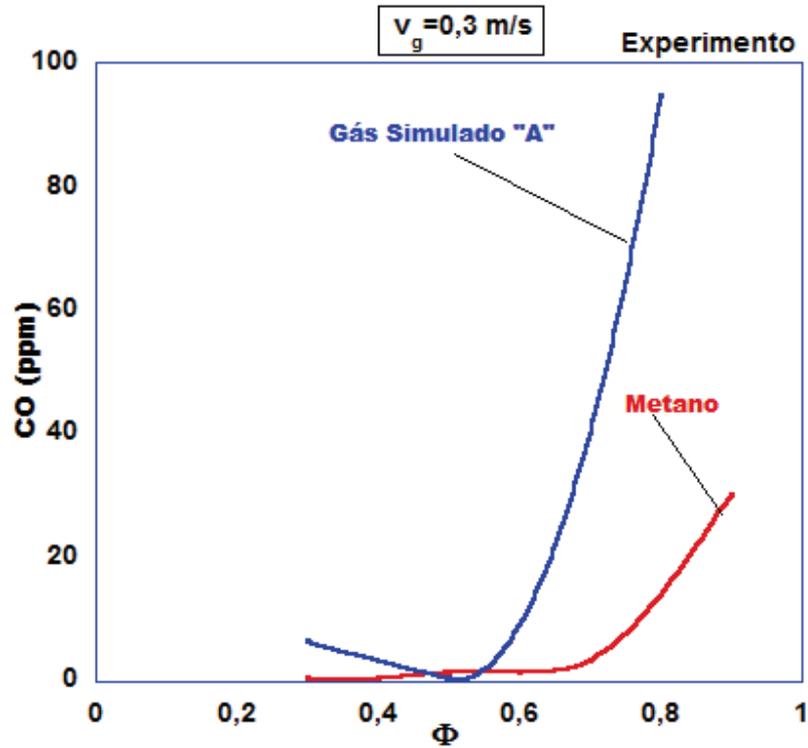
Observa-se ainda no gráfico que, em condições próximas da estequiometria, o perfil de emissões de CO começa a se modificar mais acentuadamente a partir de $\Phi > 0,7$. Esse fenômeno possivelmente está associado à alta concentração relativa de combustível, em que a combustão passa a ficar semelhante aos queimadores convencionais, embora os valores apresentados possam ainda ser considerados razoáveis para algumas caldeiras comerciais.

Figura 44 - Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30\text{m/s}$ – experimental metano e biogás.



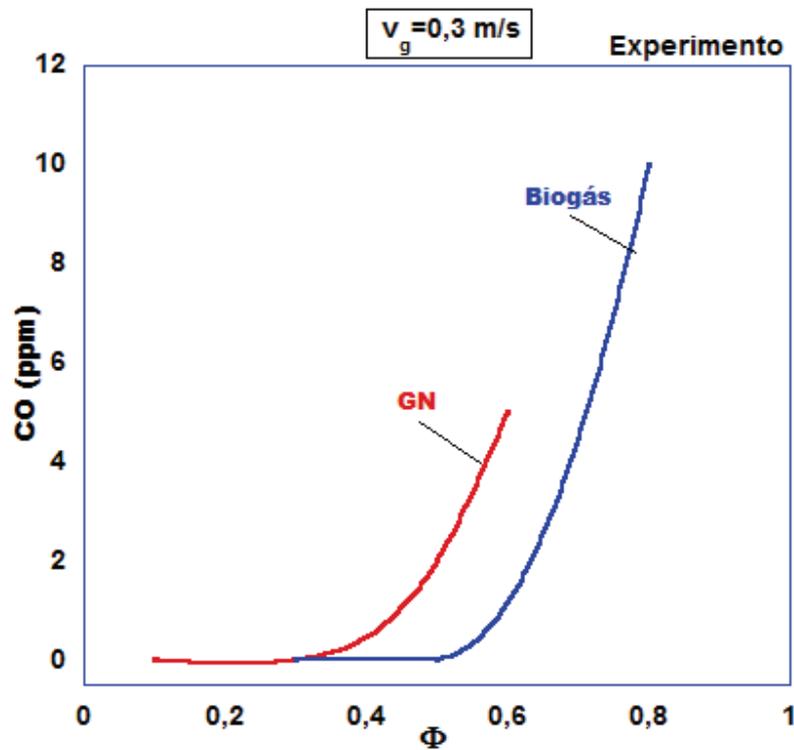
A Figura 44 retrata a comparação das emissões de CO para o biogás e o metano, dois dos combustíveis objeto de estudo nesta dissertação, para velocidade de escoamento de gases $0,30\text{ m/s}$. Verifica-se que o fato de se ter reduzido em 25% a quantidade de CH_4 praticamente não altera as concentrações de monóxido de carbono produzido na combustão. O mesmo comportamento ocorre para $v_{gf} = 0,20\text{ m/s}$.

Figura 45 - Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30\text{m/s}$ – experimental gás simulado “A” e metano.



Na Figura 45 foram plotadas as emissões de CO para o gás simulado “A” em comparação com o metano, para velocidade de escoamento de gases 0,30 m/s. Pôde-se concluir que o gás simulado “A” possui uma tendência de minimizar as emissões para razão de equivalência 0,5, em seguida, é mostrado que ocorre um aumento significativo em relação ao metano. Este comportamento pode ser devido a presença de CO_2 e H_2S em elevadas concentrações na mistura. Essa tendência é semelhante para $v_{gf} = 0,20 \text{ m/s}$.

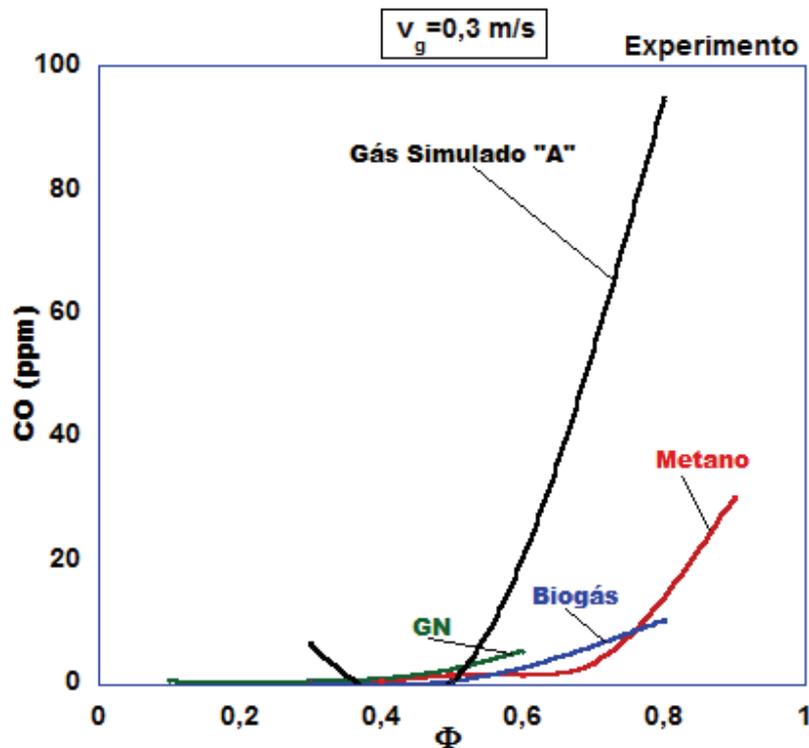
Figura 46 - Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30\text{m/s}$ – experimental gás natural e biogás.



A Figura 46 retrata as emissões de CO para o gás natural e o biogás, para velocidade de escoamento de gases $0,30\text{ m/s}$. Pôde-se concluir que em misturas ultrapobres ambas apresentaram concentrações de monóxido de carbono menores que 1 ppm , ocorrendo maiores índices para $\Phi \geq 0,7$. Essa tendência é semelhante para $v_{gf} = 0,20\text{ m/s}$.

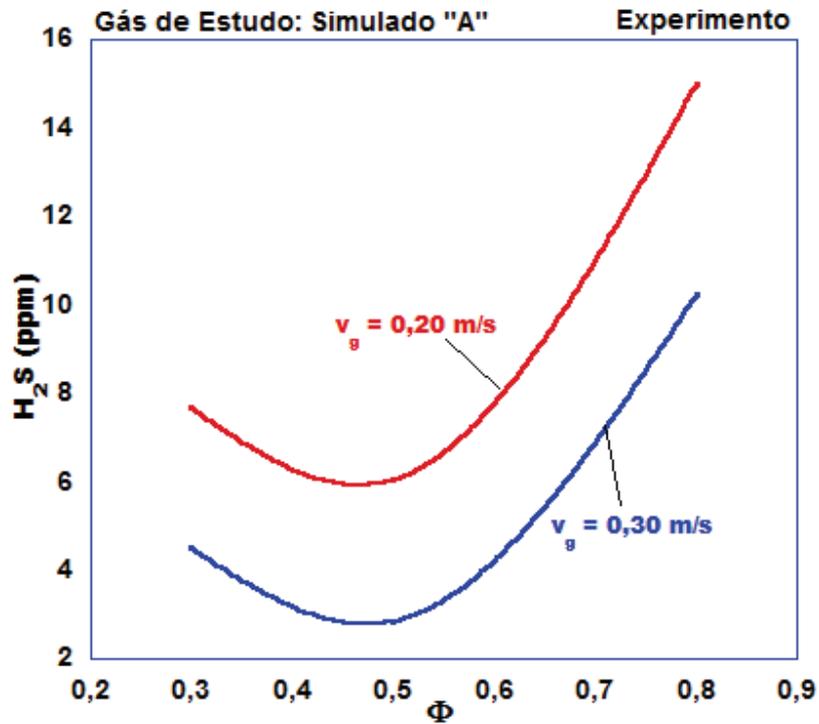
É interessante salientar que há limitação em medir as emissões de CO entre 0 e 1 ppm devido ao fundo de escala do analisador de gases utilizado.

Figura 47 - Dados experimentais relativos às Emissões de CO para $v_{gf} = 0,30$ m/s.



A Figura 47 apresenta os efeitos da razão de equivalência sobre a produção de CO para velocidade de escoamento dos gases igual a 0,30m/s para os combustíveis de estudo do presente trabalho. São traçados os perfis de tendência que mostram que há uma maior tendência de produção de emissões de CO para o gás simulado “A”, seguido do gás natural, biogás e metano. Essa tendência somente é mais expressiva para razões de equivalência maiores que 0,5.

Figura 48 - Emissões de H₂S para ambas v_g – experimental gás simulado “A”.



A Figura 48 mostra a tendência de variação das emissões de ácido sulfídrico em relação a razão de equivalência para as velocidades de escoamento de gases iguais a 0,20 e 0,30 m/s no experimento realizado com o gás simulado “A”. Sabe-se que o gás possui 5% de H₂S e depois de ocorrida a combustão na CQPFR as máximas concentrações encontradas foram de 15 ppm. Lembrando que, as emissões de H₂S foram medidas após o filtro com óxido de ferro (conforme Figura 16). Percebe-se que há uma semelhança entre os perfis de H₂S e CO, visto que é visualizado um ponto de mínimo em torno de $\Phi = 0,5$. Nota-se também que para velocidade de 0,30 m/s há menores emissões de H₂S.

Capítulo 7– Conclusões

A Caldeira de Queimador Poroso de Fluxo Recíproco desenvolvida no LACER/UFC demonstrou ser capaz de queimar diferentes combustíveis de baixo poder calorífico e de grande dificuldade operacional, devido às altas concentração de CO₂ e corrosividade do H₂S, respectivamente. Qualitativamente, esse modelo não-convencional de caldeira, que funciona segundo os fundamentos da Combustão de Filtração, pôde ser analisado quanto à distribuição de temperatura dentro do reator, à estabilidade de processo e à emissão de poluentes, sendo possível realizar uma avaliação comparativa de desempenho da caldeira, em função do tipo de combustível aplicado.

Este estudo experimental teve o apoio de um modelo numérico de simulação desenvolvido para queimadores porosos, o qual norteou a condução da pesquisa e ajudou na avaliação do processo. Os experimentos e simulações, realizados segundo as variações dos principais parâmetros de operação (razão de equivalência e velocidade da mistura ar-combustível), sinalizaram tendências e ressaltaram aspectos sobre o processo, tais como:

- Os perfis de distribuição de temperatura apontaram os limites de inflamabilidade dos combustíveis, sendo todos processados com grande estabilidade de reação. Na maioria dos casos, esses limites mostraram-se maiores que o sugerido pelas simulações, provavelmente pelas restrições de representatividade do modelo em relação ao processo, em termos de caracterização de mecanismos de reação;
- A emissões de NO_x e CO apresentaram um comportamento coerente com o esperado, função das concentrações de CO₂. Observou-se que o H₂S fora processado plenamente, em altas taxas de conversão (próximas de 100%), contribuindo para o poder calorífico final do combustível e minimizando os efeitos da presença do dióxido de carbono no processo, enquanto elemento inerte e absorvedor de energia da reação;
- Os resultados de simulação e os dados experimentais, basicamente, em razões de equivalência ultra-baixas, sugerem que a partir de $\Phi > 0,6$ há uma tendência à saturação de combustível das micro-câmaras de combustão, formadas pela porosidade. Supõe-se que acima dessa razão de equivalência, de fato, a mistura em

alguns porosos está próxima da condição estequiométrica ou até levemente rica, o que justificaria índices de emissões de CO relativamente elevadas, próximas daquelas observadas em caleiras convencionais;

- Diante dos resultados obtidos com essa pesquisa, conclui-se que a CQPFR pode ser apresentada como uma solução de engenharia viável, técnica e ambientalmente, para resolver a questão do aproveitamento sustentável de jazidas de combustível com grandes concentrações de CO₂ e H₂S, como são os casos do GN do Pré-Sal e o biogás de certos tipos de aterros sanitários.

Referências Bibliográficas

- ALVES, J.W.S. **Diagnóstico técnico institucional da recuperação e uso energético do biogás gerado pela digestão anaeróbia de resíduos**. Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. 142 p.
- 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., **Filtration combustion of gases, present state of affairs and prospects**, Pure and Applied Chemistry 65, 1993. pp. 335-344.
- BARCELLOS, W.M.; SAVELIEV, A.V.; KENNEDY, L.A., **Low emission saturated steam boiler with reciprocal flow inert porous media combustor operating on ultra-lean natural gas/air mixtures**, Proceedings of the 17th Seventh International Conference on Energy for a Clean Environment, Clean Air, Lisbon, Portugal, 2003.
- BARCELLOS, W. M.; SAVELIEV, A.V.; KENNEDY, L.A., **A Combustão em meios porosos de fluxo recíproco aplicada ao desenvolvimento de caldeira de vapor de baixa emissão e alta eficiência**, I Seminário da Rede Gás Energia Tecnologia e Desenvolvimento, Petrobrás, Brasil, 2006.
- 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** 26, 2002. pp. 409-415.
- COELHO, S.T.; SILVA, O.C; VARKULYA, A.Jr.; AVELLAR, L.H.N.; FERLING, F.F. **Estado da arte do biogás**. Relatório de Acompanhamento. CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa. São Paulo, 2001.
- CONTARIN, F., **Porous medium reciprocal flow burner with heat extraction**, Thesis submitted for partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois, 2001. 160 p.

CONTARIN F.; BARCELLOS, W.M.; SABELIEV, A.V.; KENNEDY, L. A., **A Porous media reciprocal flow burner with embedded heat exchangers**, Proceed. ASME Summer Heat Transfer Conf., 2003. Paper no. HT2003-47098.

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.

GRI-Mech versão 2.11, 1995. Disponível em: <<http://www.gri.org>>.

HAMAMRE, Z., DIEZINGER S., TALUKDAR P., F. ISSENDORFF V., TRIMIS D., **Combustion of Low Calorific Gases from Landfills and Waste Pyrolysis using Porous Medium Burner Technology**. Institution of Chemical Engineers, 2006. pp 297-308.

HANNAMURA, K.; ECHIGO, R., **Thermal structure of superadiabatic combustion in porous media**, Thermal Engineering Conference, 1993.

HANNAMURA, K.; ECHIGO, R.; ZHDANOK, S., **Superadiabatic combustion in porous media**, International Journal of Heat and Mass Transfer 36, 1993. pp. 3201-3209.

HINRICHS, R.A., KLEINBACH M. K. **Energia e meio ambiente**. 3.ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.

HOFFMANN, J.G.; ECHIGO, R.; TADA, S.; YOSHIDA, H., **Experimental study on combustion in porous media with a reciprocating flow system**, Combustion and Flame 111, 1997. pp. 32-46.

KAVIANY, M., **Principles of heat transfer in porous media**, Ed. Springer-Verlag, New York, NY, 1995.

KEE, R.; RUPLEY, F.; MILLER, J. A., **Premix, a program for modeling steady, laminar, one-dimensional premixed flames**, Reaction design, 2000.

- KENNEDY, L.A.; FRIDMAN, A.A.; SAVELIEV, A.V., **Superadiabatic combustion in porous media: wave propagation, instabilities, new type of chemical reactor**, Fluid Mechanics Research 22, 1995. pp. 1-26.
- KENNEDY, L. A.; SAVELIEV, A. V.; FRIDMAN, A. A., **Transient filtration combustion**, Proceedings of Mediterranean Combustion Symposium, Antalya, Turkey, 1999. pp. 105-139.
- LAEVSKII, Y. M. e BABKIN, V. S., 1982 – **Filtration combustion of gases**. Nauka, Novosibirsk, Ed. Yu. Matros.
- MAINIER, F.B; VIOLA, E. D. M. **O Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) e o Meio Ambiente**. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2005.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Balanco energético nacional 2003**. Disponível em < <http://www.agg.ufba.br> > Acesso em: 10 dez. 2010.
- PECORA, V. **Implantação de uma Unidade Demonstrativa de Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás de Tratamento do Esgoto Residencial Da USP**. Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. 150 p.
- SILVA, E. P; CAVALIERO, C.K.N. **Perspectivas para as fontes renováveis de energia no Brasil**. 2004. Disponível em <<http://www.universiabrasil.net>> Acesso em: 15 dez. 2010.
- SILVA, N. A. **Manual técnico, construção e operação de biodigestor modelo chinês**. 2.ed. Editora EMATER, 90 p . Brasília, 1983.
- SOUZA, L. C. E. O, **Estudo Teórico-Experimental de uma Caldeira de Queimador Poroso Recíproco aplicada ao Biogás**, Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, Engenharia Mecânica – Energias Renováveis, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009. 135 p.
- TADA, S., ECHIGO, R., E YOSHIDA, H., 1996 – **A new concept of porous thermoelectric module using a reciprocating flow for cooling/heating system** – Proc. of 15th International Conference on Thermoelectrics.

TRIMIS, D.; DURST, F.; PICKENÄCKER, O.; E PICKENÄCKER, K., **Porous Medium Combustor versus Combustion Systems with Free Flames**, ISSHTEEC '97, Guangzhou, China, 1997. pp. 339-345.

TURNIS, S. R., **An Introduction to Combustion**, Ed. McGraw-Hill, New York, NY, 2000.

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.

WAKAO, N.; KAGUEI, S., **Heat and mass transfer in packed beds**, Gordon and Breach Science Publications, New York, NY, 1982.

YOSHIZAWA, Y., SASAKI, K., e ECHIGO, R., 1988 – **Analytical study of the structure of radiation controlled flame** – International Journal of Heat and Mass Transfer 31: 311-319.

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

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

Anexos

A.1 – Modelo Numérico de Simulação.

Como foi mencionado anteriormente, a transiência faz parte do modelamento das propriedades da CQPFR. A reversão periódica do escoamento na CQPFR causa o confinamento da onda de reação sem forçá-la a se estabilizar. Na verdade, o comportamento assintótico da CQPFR é mais propriamente definido pelo adjetivo “*periódico*” do que por “*transiente*”. Devido a essa peculiaridade, a única maneira de simular a operação da CQPFR é fazendo uma integração temporal das equações. Como será discutido a seguir, a solução das equações governantes a cada passo de integração possui uma complexidade computacional modesta. Não obstante, o número de passos necessários para atingir o *comportamento periódico* é bastante alto. É por isso que a complexidade do modelo precisa ser reduzida ao máximo de modo a permitir tempos computacionais razoáveis.

O conjunto de equações diferenciais governantes (Equações 10, 11 e 12) é afetado por certa rigidez numérica. Isto é devido à coexistência de um fenômeno muito rápido, a reação química, e um muito lento, a transferência de calor no meio poroso. A presença dos termos da reação nos forçaria a usar passos de tempo extremamente pequenos de forma a evitar divergência numérica na integração temporal. Por outro lado, o tempo de simulação necessário para atingir a configuração de estabilidade é relativamente alto devido à considerável inércia térmica da matriz porosa. Isso faria com que o número de iterações necessárias fosse extremamente alto.

Para resolver esse problema de consistência, a solução das equações é dividida em duas etapas:

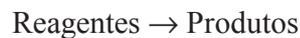
- i. Solução das equações de conservação de energia fase gás e das espécies em regime permanente, para um perfil constante de temperatura, o qual é dado pela iteração anterior.
- ii. Integração temporal das equações de energia das fases gás e sólido, para um calor de reação liberado constante, computado na etapa anterior. Isso significa que a taxa

de reação é computada através da solução de equações em regime permanente, considerando uma distribuição de temperatura do sólido *congelada*.

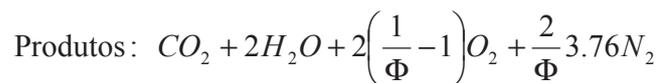
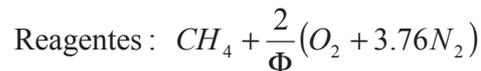
Então, a distribuição calculada de calor de reação liberado é inserida como termo constante (sobre a iteração) na equação de energia na fase gás, que é integrada no tempo com a equação da energia na fase sólida.

Com o objetivo de chegar a um resultado mais preciso, a densidade dos pontos da malha na zona de reação precisa ser relativamente alta. Por outro lado, essa alta densidade não é necessária nas outras regiões do domínio computacional, onde aumentaria desnecessariamente o *tamanho* do problema. Esse problema é particularmente enfatizado pelo fato de que a espessura da zona de reação é extremamente pequena se comparado com o comprimento do reator. Por essas razões, empregar uma malha uniforme é definitivamente inviável. Além do que, a zona de reação se movimenta e modifica a sua morfologia durante a integração temporal. Conseqüentemente, a malha deve ser capaz de adaptar-se às variações das condições.

O modelo *one-step* possui o máximo grau de simplificação, que consiste basicamente na consideração da Reação Global:



onde:



Usando a simplificação de uma única variável (por exemplo, a fração mássica dos produtos) é suficiente para descrever a composição química da mistura em uma determinada posição. Isto permite limitar o número total de funções incógnitas por três. Tal consideração priva o modelo da capacidade de predizer a estrutura química da reação. Não obstante, a vantagem em obter tempos de CPU relativamente pequenos é suficiente para ser a escolha preferida, ao menos durante a fase preliminar do estudo. Além disso, o modelo *one-step* pode ser usado como base para um modelo mais detalhado.

As características térmicas e geométricas foram descritas no código para que se pareça com a CQFPR utilizada nos experimentos. Algumas propriedades foram variadas nas simulações de forma a verificar suas influências.

Como antecipado logo no início desta seção, a fase gás é considerada como uma mistura de apenas duas *espécies generalizadas*: os *reagentes* e os *produtos*. A simplificação introduzida por essa consideração de reação *single-step* permite que o número de funções incógnitas seja reduzido a três:

1. $s T$: Temperatura da fase sólido
2. $g T$: Temperatura da fase gás
3. $p y$: Fração mássica dos produtos

Observe que a escolha da fração mássica ser dos produtos, ao invés dos reagentes, é meramente arbitrária. Tanto a distribuição de temperatura como a fração mássica dos produtos dentro do meio poroso são consideradas unidimensionais. A validade dessa consideração é apoiada por pesquisas experimentais conduzida em reatores similares. As três equações diferenciais dependentes do tempo, necessárias para encontrar a solução, estão descritas nas Equações 10, 11 e 12.

Na Equação 12, W representa a taxa de produção de massa de produtos por unidade de volume, dada pela lei de Arrhenius para reações de primeira ordem:

$$W = \rho_g (1 - y_p) A_{pf} \exp\left(-\frac{E_{act}}{R_u T}\right) \quad (34)$$

O fator pré-exponencial e a energia de ativação (dada como temperatura de ativação) são: $\frac{E_{act}}{R_u} = 24358K$, $A_{pf} = 2.6 \cdot 10^8 s^{-1}$ como sugerido por Contarin *et al.* (2003c). O calor de reação é computado como:

$$h_{reac} = \gamma PCI_{CH_4} \quad (35)$$

onde γ é a fração mássica do metano da mistura não queimada, e é dada por:

$$\gamma = \frac{PM_{CH_4}}{PM_{CH_4} + \frac{2}{\Phi}(PM_{O_2} + 3.76PM_{N_2})} \quad (36)$$

Na Equação 10, ρ_s é a densidade do sólido (*bulk density*), que pode ser diretamente calculada a partir da densidade da esfera de alumina (ρ_{al}) como $\rho_s = (1 - \varepsilon)\rho_{al}$. De maneira análoga, k_s é a condutividade do sólido, estimada por Contarin *et al.* (2003c) como igual a $5 \cdot 10^{-3}k_{al}$, onde k_{al} é a condutividade da alumina. Com vistas a relacionar a velocidade local do gás com a temperatura, a equação da continuidade foi utilizada:

$$\frac{\partial \varepsilon \rho_g}{\partial x} = 0 \quad (37)$$

onde v_g é a velocidade intersticial do gás. Note que tem sido referido tanto a uma *Velocidade do Fluxo de Gás (escoamento no tubo livre)*, v_{gf} , como também a uma *Velocidade Intersticial*, v_g . Contarin *et al.* (2003c) estabeleceram uma relação numérica entre as duas:

$$\dot{m} = v_{gf}(T_0)\rho_g(T_0)A = \varepsilon v_g \rho_g A \quad (38)$$

sendo A a secção transversal do reator.

Os termos restantes das Equações 10, 11 e 12 representam os termos de acumulação. No lado direito da equação da energia na fase sólida, na ordem de aparição temos:

1. Termo de condução
2. Termo de troca de calor na interfase
3. Termos de perdas pela parede

A transferência de calor por radiação esta sendo levada em conta pelo modelo de condutividade radiante proposto por Kaviany (1995). O coeficiente de condutividade radiante é definido por:

$$k_r = 4Fd\sigma T_s^3 \quad (39)$$

onde F é o fator de troca radiativa, com o valor de 0.4, d é o diâmetro das esferas e $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ é a constante de Stephan-Boltzmann. O coeficiente de transferência de calor convectivo volumétrico h_v é encontrado como:

$$h_v = \frac{6\varepsilon}{d^2} Nuk_g \quad (40)$$

como sugerido por Wakao e Kaguei (1982). Onde Nu é o numero de Nusselt, computado como:

$$Nu = 2 + 1.1 \text{Pr}^{1.3} \text{Re}^{0.6} \quad (41)$$

O fluxo de calor que escoo através das paredes do queimador é considerado proporcional à diferença de temperatura de dentro para fora, por um fator β [$\text{W}/(\text{K} \cdot \text{m}^3)$].

Ambas as equações de conservação da energia da fase gás e das espécies são similares a equações de fase homogênea convencionais, exceto pelo termo de troca de calor na interfase. Observe também que ambos os fenômenos de transferência de massa e calor são melhorados pela dispersão, por meio do coeficiente de dispersão axial D_{ax} estimado por Wakao (1982). Este é dado por:

$$D_{ax} = 0.5dv_g \quad (42)$$

A capacidade calorífica, a condutividade térmica e a densidade da matriz porosa são consideradas constantes com relação à temperatura. Para levar em conta a dependência da temperatura das propriedades do gás (c_p , kg , μ), as bibliotecas das sub-rotinas CHEMKIN e TRANSPORT são utilizadas. Comparando soluções obtidas usando esse método assumindo propriedades de valores médios constantes, concluímos que o efeito de suas dependências da temperatura pode ser desprezado. Por outro lado, o uso dessas sub-rotinas aumenta significativamente o custo computacional.

O modelo analítico descrito nesta seção é basicamente similar ao usado por Hannamura e Echigo (1993a, 1993b). Embora, alguns termos das equações foram refinados, o efeito da dispersão foi levado em conta, o coeficiente de transferência de calor convectivo foi relacionado com as propriedades locais do escoamento e grande parte das propriedades físicas e termodinâmicas como sendo dependentes da temperatura. Por outro lado, o cálculo do fluxo radiante foi simplificado. No entanto, a principal propriedade introduzida no modelo remanesce no termo de Perdas de Calor / Calor Extraído.

A presença de trocadores de calor nas extremidades do reator é simulada pela imposição de uma distribuição não-uniforme de β . Por isso, um valor menor para o coeficiente de perdas de calor nas paredes é usado para a zona central, enquanto que um valor maior é imposto onde o berço é resfriado pelos trocadores de calor. Os valores numéricos de β foram avaliados experimentalmente para serem: $\beta \approx 200 W / (K \cdot m^3)$, na secção central de extração livre de calor, e $\beta_{ex} \approx 5474 W / (K \cdot m^3)$ nas demais posições. A potência extraída instantânea é computada integrando o fluxo de calor através das paredes sobre a secção resfriada:

$$\dot{Q}_{ex} = A \int_0^{l_{ex}} \beta_{ex} (T_s(x) - T_0) dx + A \int_{L-l_{ex}}^L \beta_{ex} (T_s(x) - T_0) dx \quad (43)$$

Após fazer a média, esse valor instantâneo sobre um número inteiro de ciclos, a eficiência η pode ser calculada como:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{ex}}{\dot{m}_{mix} PCI_{CH_4}} \quad (44)$$

O balanço da energia global do sistema pode ser escrito como:

$$\dot{Q}_{ex} = \dot{Q}_{quim} - \dot{Q}_{wall} - \dot{Q}_{convectivo} \quad (45)$$

Para valores realísticos de β_{ex} e l_{ex} , o último termo da Equação 45 é desprezível se comparado com os outros dois. Isto significa que quase toda a energia perdida é através das paredes do reator.

O modelo mencionado foi implementado em um código FORTRAN90. O programa gerado pode simular a operação da CQPFR para parâmetros de escoamento dados e uma distribuição de temperatura inicial no berço poroso. Essa condição inicial poderia ser tanto uma solução anterior ou um berço *frio*. Neste último caso, é necessária uma etapa de preaquecimento para iniciar a combustão. Um termo de aquecimento uniforme é então introduzido na equação de conservação da energia fase sólida, e removido assim que a combustão é iniciada.

A simulação continua até atingir um comportamento periódico. Essa condição, dependendo das condições iniciais, da velocidade e do conteúdo da mistura, é alcançado após 5000 s a 10000 s de tempo simulado. A saída do programa consiste na evolução do tempo da distribuição da temperatura de ambas as fases, gás e sólido, e fração mássica dos produtos. Essa saída é então pós-processada com o objetivo de determinar a potência extraída instantânea e média do reator.

O modelo “*one-step*” pode prever o comportamento térmico da CQPFR, porém, não fornece informação alguma acerca da química da reação. Uma das maiores vantagens desse queimador está na baixa temperatura de combustão, levando a baixas emissões de NOX. Naturalmente, isso precisa ser verificado quantitativamente. Um modelo numérico capaz de fazer previsões da composição dos gases da exaustão deve contar com um mecanismo de reação detalhado. Isso significa que a reação deve ser descrita como o resultado de um número de reações elementares, em vez de apenas uma reação global. Essas reações elementares envolvem um número razoável de espécies, a maioria das quais são produzidas e imediatamente destruídas na reação (espécies intermediárias), sendo ainda essencial para uma análise detalhada da estrutura química da reação. Um mecanismo de reação razoavelmente completo, capaz de prever a produção de NOX é o GRI 2.11 (1995). De um ponto de vista numérico, o que faz um modelo “*multistep*” mais *pesado* do que o modelo “*one-step*” está obviamente no elevado número de incógnitas. No modelo *one-step*, esse número é igual a três. No *multi-step*, temos $2 + n_{spec}$ funções incógnitas. As primeiras duas são as temperaturas do sólido e do gás. As demais são

frações mássicas (ou molares) das várias espécies. Isso resulta em um processo muito mais caro, em termos de tempo computacional, para obter a solução. Uma opção poderia ser a de evitar a integração temporal e resolver a equação em regime permanente com o complexo mecanismo cinético para perfis de temperatura preditos pelo modelo *single-step*.

Isso seria extremamente conveniente, pela redução de tempo de CPU, embora menos rigoroso. Na verdade, teria a mesma precisão do modelo *one-step*, que não pode ser muito confiável *a priori*. Não obstante, os resultados do modelo *one-step* ainda podem ser bastante úteis como condição inicial, como será discutido a seguir.

A estrutura global do programa é mantida de maneira similar ao modelo *one-step*. A integração temporal ainda é feita apenas pelas equações de energia do sólido e do gás, enquanto que a reação é resolvida como um problema de regime permanente. Isso apresenta uma certa vantagem para a integração temporal, onde a mesma sub-rotina escrita para o modelo *one-step* pode ser usada. Para a resolução do problema em regime permanente, decidimos modificar o software PREMIX da SANDIA para a solução de chamas laminares pré-misturadas. Uma descrição detalhada dos métodos numéricos utilizados pelo PREMIX para resolver as equações está fora dos objetivos deste trabalho, e, portanto, será omitida. Os leitores interessados devem procurar o manual do usuário do PREMIX (KEE *et al.*, 2000). As seções seguintes irão descrever onde e como o código fonte do PREMIX foi modificado.

As equações governantes do modelo *multi-step* têm a mesma estrutura das Equações 10 e 11. O número de equações da conservação das espécies é maior, obviamente.

A integração temporal com detalhamento químico é extremamente custosa, em termos de tempo computacional. Por isso, apenas um número relativamente menor de simulações pode ser realizado. Mantendo-se apenas duas velocidades de escoamento dos gases fixas ($v_{gf} = 0,20$ m/s e $v_{gf} = 0,30$ m/s) e a razão de equivalência é variada na faixa entre $\Phi = [0,30;0,90]$.

O tempo computacional depende de vários fatores, entre eles, os parâmetros de mistura, parâmetros de geração de malha do PREMIX e o tempo de simulação. Para

reduzir o tempo computacional, a integral temporal é feita com uma malha razoavelmente grosseira.

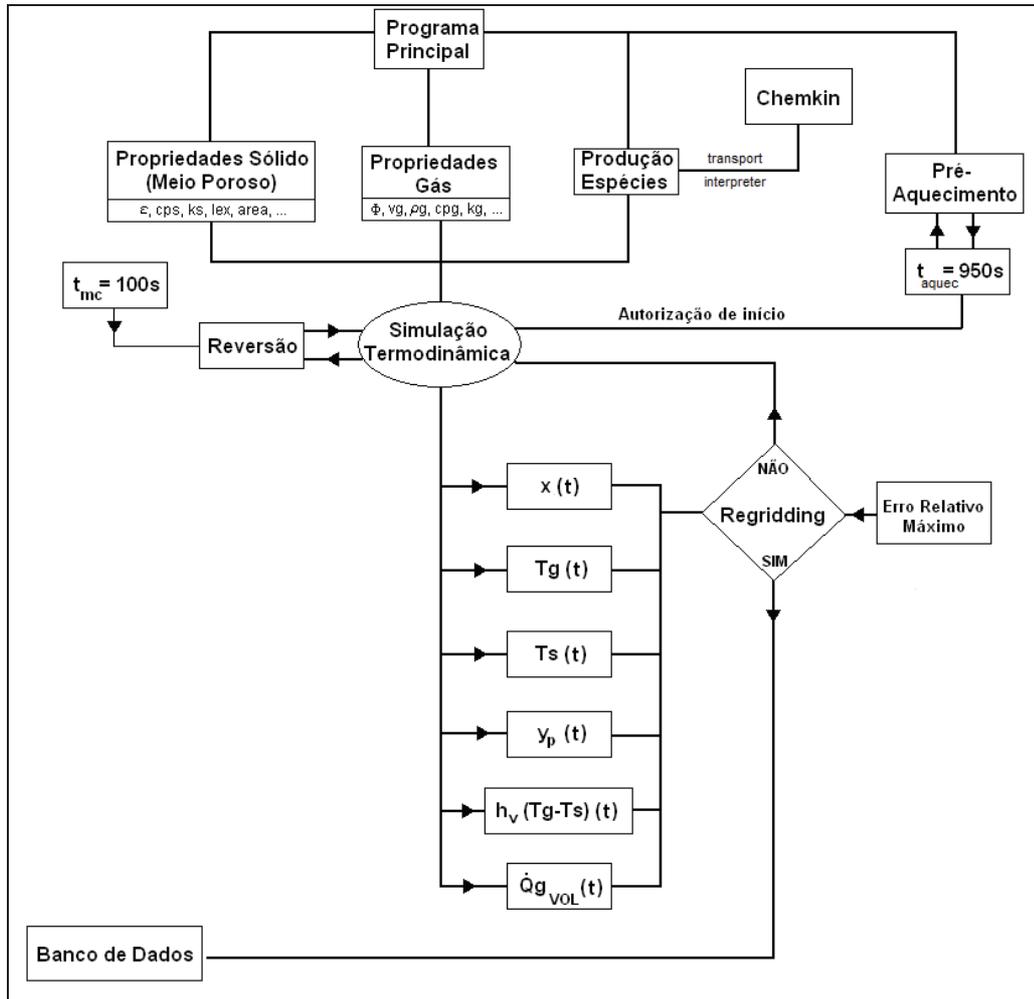
Então, para obter uma informação mais precisa sobre a química da combustão, o problema em regime permanente é resolvido com uma malha um pouco mais refinada para perfis de temperatura final obtidos com a integração temporal. Isto é feito duas vezes a cada simulação: são resolvidas tanto a configuração do início do meio ciclo como no fim.

No entanto, o que aumenta inevitavelmente o tempo de CPU é o tempo de simulação. Uma simulação completa, iniciada desde o preaquecimento do reator, requereria tempos de 8000 s a 15000 s. Utilizando uma condição inicial, para rodar o modelo *multi-step*, resultados obtidos com o *one-step*, pode-se reduzir esse tempo para 2000 s.

Apesar de esse modelo fornecer informações que o modelo *single-step* evidentemente não é capaz de fazer, ainda há grandes limitações. Devido à complexidade da reação quando considerado o mecanismo detalhado, uma densidade de pontos muito maior é necessária na zona de reação, se comparado com o modelo *single-step*. Por outro lado, o número total de pontos precisa ser mantido o mais baixo possível, já que o tempo de CPU é bastante sensível a ele. Se considerarmos uma zona de reação extremamente pequena, em relação ao domínio computacional (no qual o comprimento é igual ao do reator), isso significa que a densidade dos pontos fora da zona de reação precisa ser razoavelmente baixa. Isso é, em especial, verdadeiro na zona de baixa temperatura, nas proximidades dos trocadores de calor. Conseqüentemente, a precisão dos cálculos da temperatura e da transferência de calor nessa região é baixa de modo a fazer uma estimativa da eficiência.

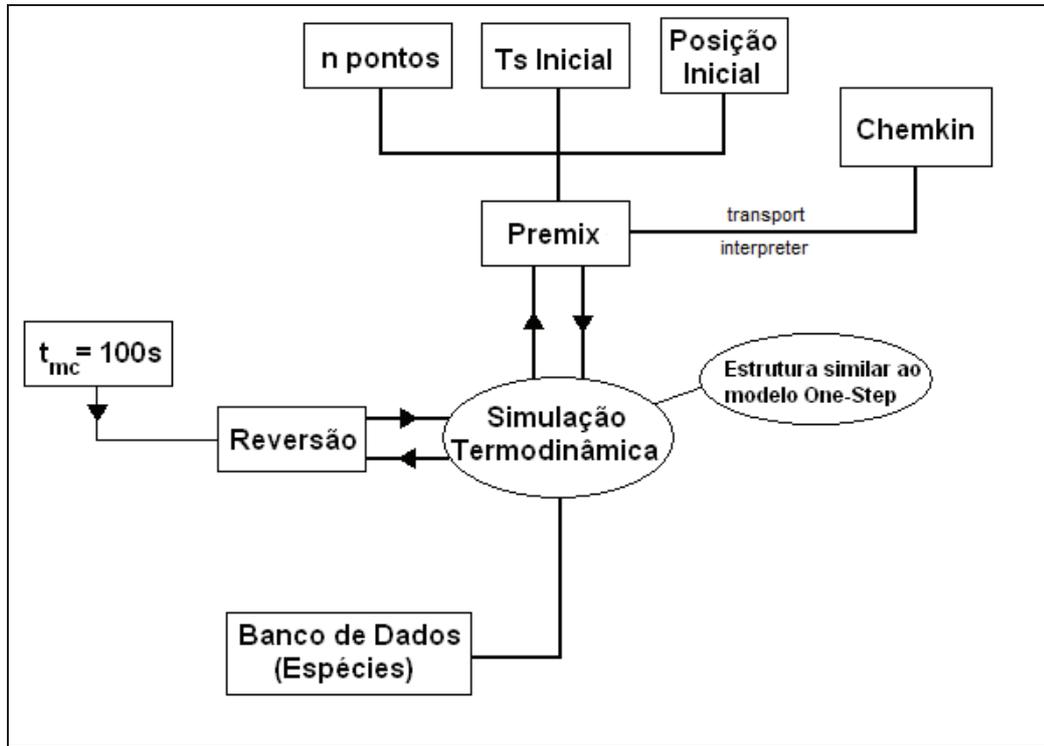
De modo a resumir o funcionamento dos modelos empregados neste estudo, as Figuras 49 e 50 mostram o fluxograma dos modelos *One-Step* e *Multi-Step*, respectivamente.

Figura 49 - Fluxograma do código *One-Step*.



Fonte: Souza (2009).

Figura 50 - Fluxograma do código *Multi-Step*.



Fonte: Souza (2009).

A.2 – Amostras de Gás Natural Veicular submetidas à Análise Cromatográfica.

Tabela 17: Valores brutos das amostras da análise cromatografia gasosa.

Valores Brutos					
	Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Amostra 04	Amostra 05
N2	3,021	0,013	0,013	0,014	0,014
Metano	1,000	0,500	0,500	0,600	0,900
CO2	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
C2	0,033	0,032	0,032	0,032	0,032
C3	0,028	0,028	0,028	0,028	0,028
ISO-C4	0,000	0,500	0,000	0,000	0,000
N-C4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ISO-C5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N-C5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SOMATÓRIO	4,090	1,081	0,581	0,682	0,982

Tabela 18: Porcentagem de cada amostra da análise cromatografia gasosa.

Porcentagem de cada amostra					
	Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Amostra 04	Amostra 05
N2	3,021	3,215	3,057	2,999	3,117
metano	86,264	85,434	84,759	84,137	84,012
CO2	1,299	1,321	1,276	1,269	1,270
C2	3,714	3,674	3,650	3,628	3,618
C3	0,088	0,092	0,088	0,087	0,087
ISO-C4	0,063	0,094	0,072	0,069	0,090
NC4	0,012	0,115	0,033	0,000	0,032
ISO-C5	0,000	0,000	0,019	0,000	0,014
N-C5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

A.3 – Análises Realizadas

Figura 51 –Análise de gases $v_{gr} = 0,30$ m/s – Gás Natural.

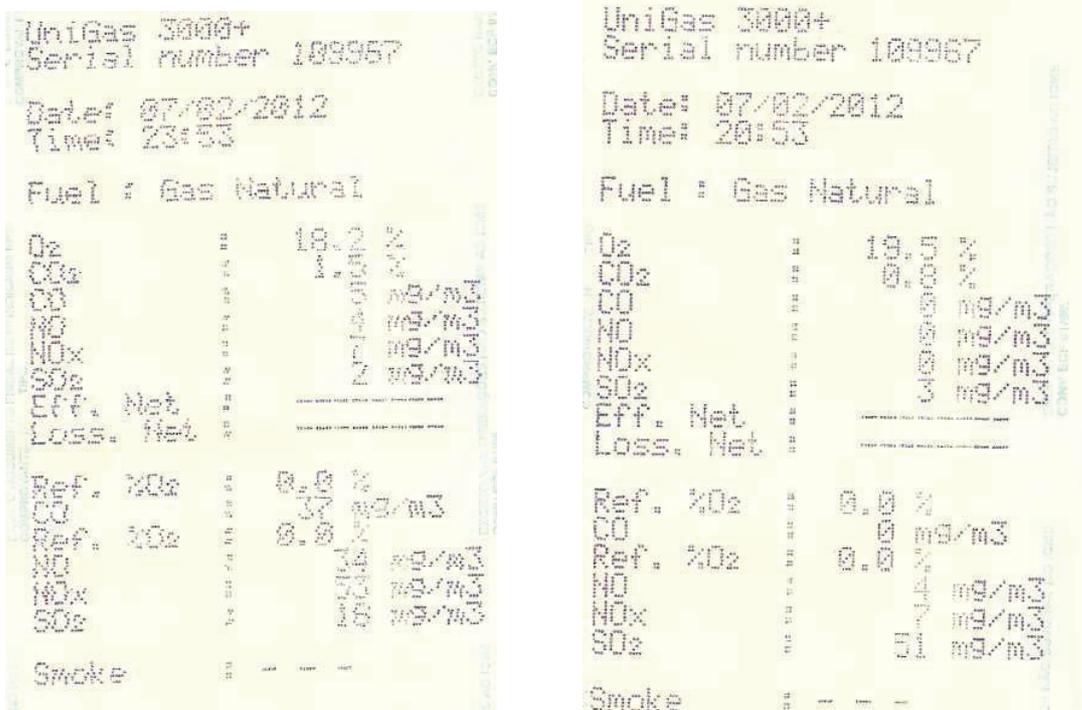


Figura 52 –Análise de gases $v_{gr} = 0,30$ m/s – Biogás.



A.4 – Fotos dos Componentes

Figura 53 - Rotômetros de gás (esquerda) e Rotômetros de ar (direita).

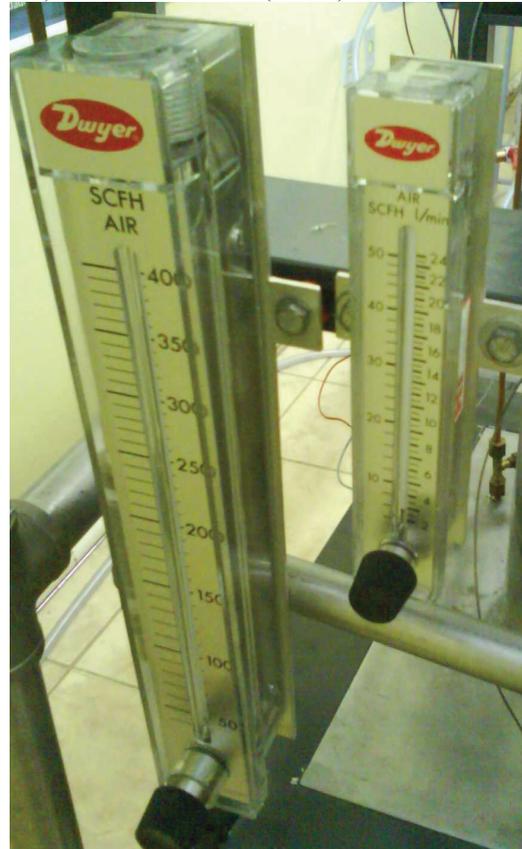
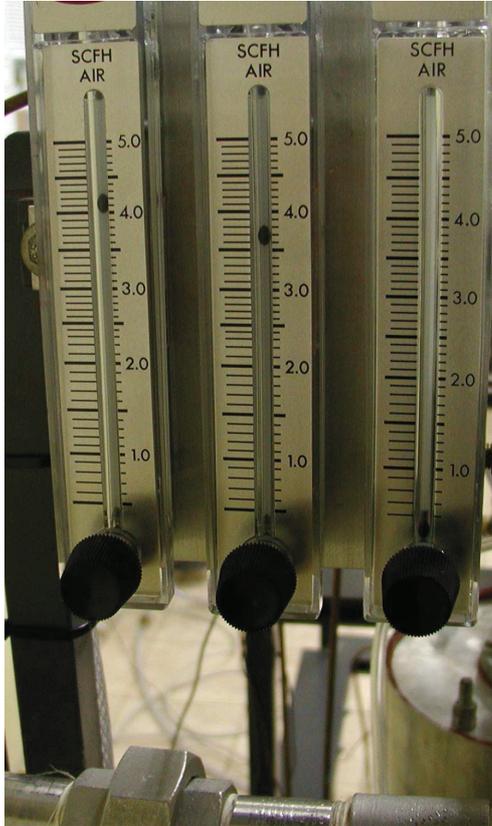


Figura 54 – Analisador de NO_x.



Figura 55 – Analisador de CO.



Figura 56 – Analisador de H₂S.



Figura 57 – Sistema de Desumidificação de Gases da Exaustão.



Figura 58 – Bomba de Vácuo Sistema de Análise de Emissões.



Figura 59 – Bomba de Vácuo Sistema de Análise de Emissões.



Figura 60 – Vista Geral da Bancada.

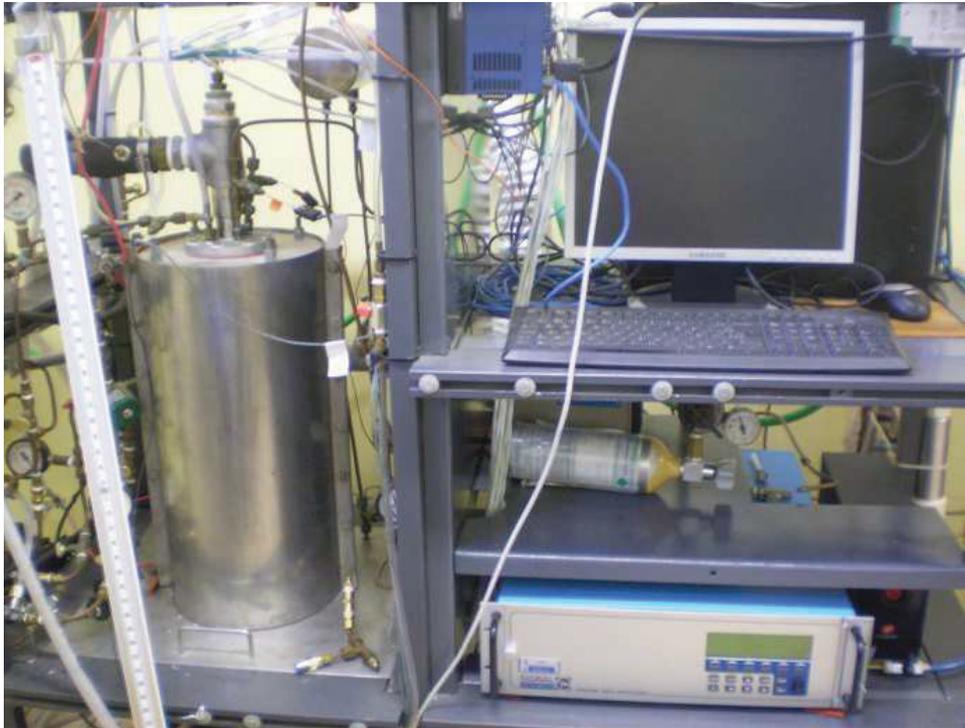


Figura 61 – Trocadores de Calor (Desmontagem para manutenção).



Figura 62 – Esferas de Alumina (Desmontagem para manutenção).



Figura 63 – Caldeira após retirada dos trocadores (Manutenção).



Figura 64 – Vista Superior da Caldeira desmontada para manutenção.



Figura 65 – Vista interna da Caldeira (Desmontagem para manutenção).

