

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA**  
**E AMBIENTE**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENERGIA E AMBIENTE**

**Investigação do uso da combustão enriquecida  
com O<sub>2</sub> em chamas confinadas de gás natural**

**Autor: Alex Álisson Bandeira Santos**  
**Orientadores: Ednildo Andrade Torres**  
**Pedro Afonso de Paula Pereira**

**Julho de 2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA**  
**E AMBIENTE**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENERGIA E AMBIENTE**

**Investigação do uso da combustão enriquecida  
com O<sub>2</sub> em chamas confinadas de gás natural**

**Autor: Alex Álisson Bandeira Santos**  
**Orientadores: Ednildo Andrade Torres**  
**Pedro Afonso de Paula Pereira**

Curso: Doutorado em Energia e Ambiente

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Energia e Ambiente.

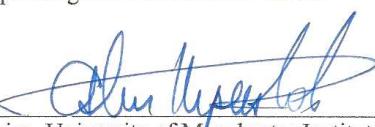
Salvador, 2010  
BA – Brasil

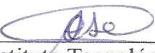
## TERMO DE APROVAÇÃO

ALEX ÁLISSON BANDEIRA SANTOS

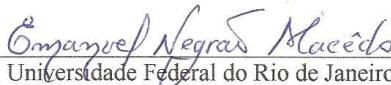
Investigação do uso da combustão enriquecida com oxigênio em chamas confinadas de gás natural

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

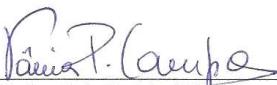
Prof. Dr. Asher Kiperstok   
Doutorado em Engenharia Química, University of Manchester Institute of Science and Technology – (UMIST)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Carlos Antonio Cabral dos Santos   
Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)  
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Ednaldo Andrade Torres - Orientador   
Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo   
Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)  
Universidade Federal do Pará

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira - Orientador   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 09 de julho de 2010.

---

S237 Santos, Alex Álisson Bandeira

Investigação do uso da combustão enriquecida com O<sub>2</sub> em chamas confinadas de gás natural / Alex Álisson Bandeira. – Salvador, 2010.

247 f. : il. color.

Orientadores: Prof. Dr. Enildo Andrade Torres  
Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira

Tese de Doutorado – Universidade Federal da Bahia.  
Escola Politécnica, 2010.

1. OEC. 2. Fuligem. 3. Radiação. 4. Chama  
confinada. 5. Gás natural. I. Torres, Enildo Andrade. II.  
Pereira, Pedro Afonso de Paula. III. Universidade Federal da  
Bahia. IV. Título.

---

**Dedicatória:**

À minha amada família.

À minha amada Claudiane.

Às luzes da minha vida: Davi e Clara.

Aos amigos.

À capoeira, cultura e luta genuinamente brasileira.

## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores.

Aos amigos do CiEnAm.

Ao SENAI CIMATEC pela infraestrutura experimental e computacional para o desenvolvimento do trabalho.

Ao técnico do SENAI CIMATEC Marcos Vinícius no desenvolvimento dos fotodetectores do dispositivo experimental.

Ao técnico do SENAI CIMATEC Paulo Neves no apoio ao desenvolvimento do dispositivo experimental e na realização dos ensaios experimentais.

Ao bolsista de iniciação científica Fábio Neves do Instituto de Química da UFBA no apoio para o desenvolvimento dos ensaios experimentais com aldeídos.

Ao colega Rodrigo Oliveira pelo apoio na simulação numérica no ANSYS CFX.

Ao SENAI Departamento Regional Bahia pelo apoio financeiro ao projeto.

Ao SENAI Departamento Nacional pelo apoio financeiro ao projeto.

“A vida tem mais imaginação  
do que temos em sonhos”.

Cristóvão Colombo, Almirante  
da Marinha Real Espanhola,  
1992 (descendente de Cristóvão  
Colombo)

## Resumo

O conceito de eficiência ambiental em equipamentos está cada vez mais em evidência com os desdobramentos sobre o clima com o aquecimento global, e, dentre os equipamentos industriais, os queimadores possuem um dos maiores impactos nesta discussão por se tratar de um equipamento de combustão industrial. O desenvolvimento de queimadores mais eficientes ambientalmente, com a redução de emissões é imprescindível para o adequado uso de combustíveis fósseis durante a fase de transição entre esta fonte de energia e as energias renováveis, o que pode durar mais de cinqüenta anos. O presente trabalho avalia através de simulação numérica e experimentos a utilização da técnica da combustão enriquecida por oxigênio – OEC – e sua interação com a formação de fuligem, radiação térmica e emissão de NO<sub>x</sub> e aldeídos, através das taxas de emissões de formaldeído e acetaldeído – precursores para a produção de ozônio troposférico e outros contaminantes atmosféricos – em chamas confinadas de gás natural, tecnologia esta mais difundida na indústria siderúrgica, de vidros, entre outras. A literatura apresenta trabalhos em que a utilização da técnica de OEC – técnica que possui pontos importantes de melhoria da eficiência térmica da combustão – causa em certas condições o aumento da formação de fuligem. A fuligem como um meio participante importante na radiação térmica, pode, com a sua interação com a OEC, trazer o aumento de eficiência térmica nos queimadores, implementando a transferência de calor das chamas para as superfícies de aquecimento, diminuindo o consumo de combustível, a temperatura de chama, e, por consequência, reduzindo a formação do NO<sub>x</sub> térmico. A utilização da OEC também traria uma redução da taxas de emissão de aldeídos. Na simulação numérica e experimentos foram utilizados baixos níveis de enriquecimento, os quais não requerem mudanças significativas em equipamentos existentes (teores de O<sub>2</sub> no oxidante de 23 e 25%). Os ensaios foram realizados em uma câmara de combustão cilíndrica, em um queimador com injeção central de gás natural e

escoamento paralelo do oxidante. A concentração de fuligem foi verificada através da técnica não intrusiva de extinção da luz do laser. A radiação térmica foi medida no espectro de influência da fuligem com a utilização de um radiômetro. As taxas de emissão de NOx foram medidas através de analisador portátil de gases. As taxas de emissão de formaldeído e acetaldeído foram verificadas através de análise em cromatógrafo a líquido. Com a utilização de enriquecimento do oxidante de 2 e 4%, houve um aumento da concentração da fuligem e da radiação térmica no espectro de influência desta. As concentrações de NOx na saída da câmara com o uso da OEC permaneceram dentro da mesma faixa encontrada para a queima com o ar não enriquecido. As taxas de emissão de formaldeído e acetaldeído foram reduzidas com o uso da OEC em comparação com o uso do ar atmosférico como oxidante. Os resultados sugerem que a utilização da OEC em chamas confinadas pode representar uma ferramenta útil para o controle da fuligem e da radiação térmica na chama e para uma redução efetiva da emissão de NOx, formaldeído e acetaldeído. Esta tecnologia pode ser uma ferramenta importante para a adequação da indústria em geral, em especial a de petróleo e gás, ao desafio tecnológico associado à redução dos impactos ambientais.

## Abstract

The concept of environmental efficiency in equipment is increasing with the unfolding of global warming. In terms of industrial equipment, it is the burners which have a major impact in this discussion because of industrial combustion. Demand for environmentally more efficient burners with a reduction in emissions is essential for the proper use of fossil fuels during the transition between this energy and alternative energy sources for the next fifty years or more. This study numerically and experimentally evaluates the technique of oxygen enhanced combustion – OEC – and its interaction with soot formation and thermal radiation in natural gas confined flames. The literature shows that the OEC technique – an important technique for improving the thermal efficiency of combustion – causes under certain conditions an increase in soot formation. Soot, as an important participant in radiant heat transfer, can increase the thermal efficiency of burners, implementing heat transfer from the flame to the heating areas, thereby reducing fuel consumption, the temperature of the flame, and consequently a reduction in the emission of NOx. The use of OEC would also bring a reduction in emission rates of aldehydes. In the simulation and experiment was used low enriched with oxygen, which does not require significant existing equipment changes (O<sub>2</sub> content in the oxidizer 23 and 25%). The tests were performed in a cylindrical combustion chamber, a burner with central injection of natural gas and the oxidizer flow parallel. The concentration of soot was measured by the non-intrusive technique of the laser light extinction. The thermal radiation was measured in the soot influence spectrum using a radiometer. Emission rates of NOx were measured using portable gas analyzer. Emission rates of formaldehyde and acetaldehyde were verified by analysis in liquid chromatography. With the use of oxidizer enrichment of 2 and 4%, an increase of the soot concentration and thermal radiation in the spectrum of this influence. NOx concentrations in the combustion chamber exit using the OEC remained within the same range found for burning with air not enriched. Emission rates of

formaldehyde and acetaldehyde were reduced with the use of OEC in comparison with the use of atmospheric air as oxidant. The results suggest that use of the OEC in confined flames can be a useful tool for the control of soot and thermal radiation in the flame and an effective reduction of NO<sub>x</sub>, formaldehyde and acetaldehyde. This technology can play an important role in preparing particularly the oil and gas industry for the technological challenge of reducing global warming.

# Índice

Lista de Figuras.....	xvi
Lista de Tabelas.....	xxii
Nomenclatura.....	xxiii
1 Introdução e Objetivos.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Motivação.....	4
1.4 Estrutura do Trabalho.....	4
2 Revisão da Literatura.....	6
2.1 Formação e Controle da Fuligem em Sistemas de Combustão Industrial.....	6
2.1.1 Características da Fuligem.....	6
2.1.2 Mecanismos de Formação da Fuligem.....	7
2.1.3 Influência de Parâmetros Físicos na Formação da Fuligem.....	15
2.1.4 Influência de Parâmetros Químicos na Formação da Fuligem.....	18
2.2 Formação e Controle de NOx.....	27
2.2.1 Introdução e Aspectos de Formação.....	27
2.2.2 Métodos de controle de emissão de NOx.....	33
2.2.3 Aspectos econômicos de sistemas de controle de NOx.....	51
2.3. Combustão Enriquecida com Oxigênio (OEC) .....	51
2.3.1 A Utilização de Oxigênio no Contexto da Combustão Industrial.....	51
2.3.2 Oxigênio na Combustão.....	53
2.3.3 Métodos de Enriquecimento.....	53
2.3.4 Aspectos Energéticos da Utilização do Enriquecimento.....	55

2.3.5 Aspectos Ambientais da Utilização do Enriquecimento.....	57
2.3.6. Principais Benefícios da Utilização do Enriquecimento.....	62
2.3.7. Problemas Potenciais da Utilização do Enriquecimento.....	65
2.3.8. Aplicações Industriais.....	67
2.3.9. Perspectivas Futuras.....	68
2.4. Radiação Térmica: Participação da Fuligem em Chamas.....	69
2.4.1. Fundamentos da Radiação Térmica.....	69
2.4.2. Características da Radiação em Partículas.....	72
2.4.3. Propriedades Radiantes da Fuligem.....	75
2.5. Correlações entre OEC, Fuligem, Radiação Térmica e NOx.....	78
2.6. Regulação de Emissões Atmosféricas.....	88
2.6.1. Regulação Nacional e Referências Internacionais.....	88
3 Apresentação do Dispositivo Experimental.....	92
3.1 Sistema de Alimentação dos Gases.....	92
3.2 Equipamentos de Pré-Mistura e Queima.....	95
3.2.1 Pré-Misturador de Enriquecimento.....	95
3.2.2 Queimador .....	96
3.2.3 Câmara de Combustão.....	96
3.3 Instrumentação.....	98
3.3.1 Laser.....	99
3.3.2 Fotodetectores.....	100
3.3.3 Rotâmetros.....	100
3.3.4 Radiômetro.....	102
3.3.5 Aquisição de Dados.....	103
3.3.6 Analisador de Gases.....	105
3.3.7 Sistema de Amostragem de Aldeídos.....	106
3.3.8 Cromatógrafo Líquido.....	108
4 Procedimento Experimental.....	109
4.1 Metodologia Utilizada para o Cálculo da Concentração da Fuligem.....	109
4.2 Definição de Razão de Equivalência.....	113
4.3 Procedimento Experimental.....	113
4.3.1 Preparativos para Estabelecer a Chama.....	115

4.3.2 Medidas dos Sinais para o Cálculo da Concentração da Fuligem e Radiação Térmica.....	115
4.3.3 Medição da Concentração de NO <sub>x</sub> e Temperatura dos Gases.....	116
4.4 Apresentação dos Testes.....	116
4.4.1 Concentração da Fuligem e Radiação Térmica.....	116
4.4.2 Concentração de NO <sub>x</sub> e Temperatura dos Gases de Exaustão.....	117
4.4.3 Processamento dos Dados.....	117
5 Simulação Numérica.....	120
5.1 Simulação em MATLAB .....	120
5.1.1 Cálculo da Temperatura de Chama.....	122
5.1.2 Cálculo da Concentração Axial da Fuligem na Chama.....	122
5.1.3 Metodologia de Cálculo para a Radiação Térmica.....	123
5.1.4 Cálculo da Concentração de NO <sub>x</sub> .....	125
5.2 Simulação no ANSYS CFX.....	125
6 Resultados e Discussões.....	129
6.1 Resultados Numéricos.....	129
6.1.1 Resultados da Simulação no Modelo Semi-Empírico.....	129
6.1.2 Resultados da Simulação em CFX.....	134
6.1.3 Comparação das Simulações em MATLAB e ANSYS CFX.....	143
6.2 Resultados Experimentais.....	146
6.2.1 Distribuição da Concentração de Fuligem na Chama Confinada.....	146
6.2.2 Efeitos Globais na Distribuição da Concentração de Fuligem na Chama Confinada com a OEC.....	150
6.2.3 Distribuição da Radiação Térmica na Chama Confinada.....	156
6.2.4 Efeitos Globais na Distribuição da Radiação Térmica na Chama Confinada com a OEC.....	161
6.2.5 Emissão de NO <sub>x</sub> na Chama Confinada.....	163
6.2.6 Comparação dos Resultados Numéricos e Experimentais.....	167
6.2.7 Emissão de Aldeídos na Chama Confinada.....	174
7 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	179
7.1 Considerações Finais.....	179
7.2 Conclusões.....	179

7.3 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	181
Referências Bibliográficas.....	182
Apêndice I - Dimensionamento do Dispositivo Experimental.....	198
Apêndice II - Análise da Incerteza Experimental.....	204
Apêndice III - Artigos Publicados em Congressos.....	210
Apêndice IV – Projetos das Placas Eletrônicas.....	242

## **Lista de Figuras**

Figura 2.1: Processo de Formação da Fuligem.....	8
Figura 2.2: Diagrama de formação de $\text{NO}_x$ , CO e HC não queimados em função da relação ar-combustível.....	32
Figura 2.3: Diagrama de formação de $\text{NO}_x$ em função da temperatura da chama.....	33
Figura 2.4: Esquema Simplificado de Reações e Redução de $\text{NO}_x$ .....	34
Figura 2.5: Zonas de formação de $\text{NO}_x$ na queima de carvão.....	36
Figura 2.6: Formação de $\text{NO}_x$ na queima escalonada no Low $\text{NO}_x$ Burners.....	39
Figura 2.7: Low $\text{NO}_x$ Burners.....	40
Figura 2.8: Low $\text{NO}_x$ Burners.....	42
Figura 2.9: Sistema de Recirculação de Gases.....	42
Figura 2.10: Sistema de Air Staged.....	43
Figura 2.11: Sistema de Combustão por Estágios.....	44
Figura 2.12: Dependência da Temperatura do Sistema SCR.....	49
Figura 2.13: Metodologia de enriquecimento com $\text{O}_2$ : (a) <i>Air Enrichment</i> ; (b) <i>O<sub>2</sub> Lancing</i> ; (c) <i>Oxy/Fuel</i> ; (d) <i>Air-Oxy/Fuel</i> .....	54
Figura 2.14: Distribuição do Espectro de Radiação.....	70
Figura 2.15: Interação de uma onda eletromagnética com partículas pequenas.....	72
Figura 3.1: Esquema do Dispositivo Experimental.....	94
Figura 3.2: Vista Geral da Instalação.....	94
Figura 3.3: Vista do Dispositivo de Enriquecimento do Ar de Combustão.....	95
Figura 3.4: Vista do Queimador de Gás Natural e Acetileno.....	96
Figura 3.5: Esquema da Câmara de Combustão.....	97

Figura 3.6: Vista da Câmara de Combustão.....	98
Figura 3.7: Vista do Laser montado no Sistema de Movimentação Horizontal.....	99
Figura 3.8: Vista da Interface de Controle do Dispositivo Mecatrônico.....	100
Figura 3.9: Vista dos Fotodetectores.....	101
Figura 3.10: Vista dos Rotâmetros.....	102
Figura 3.11: Vista do Radiômetro.....	103
Figura 3.12: Vista do Sistema de Aquisição de Dados.....	104
Figura 3.13: Vista da Tela do Sistema de Aquisição de Dados.....	104
Figura 3.14: Vista do Analisador de Gases.....	106
Figura 3.15: Vista do Sistema de Amostragem de Aldeídos.....	107
Figura 3.16: Vista do Cromatógrafo Líquido.....	108
Figura 5.1: Passos para a simulação das correlações entre fuligem, radiação térmica e NOx.....	121
Figura 6.1: Perfis de Concentração Axial da Fuligem ao longo da Câmara de Combustão.....	130
Figura 6.2: Concentração média da fuligem ao longo da câmara em função da razão de equivalência.....	131
Figura 6.3: (a) Perfil longitudinal da radiação térmica na câmara para uma razão de equivalência RE = 0,90; (b) Perfil longitudinal da radiação térmica na câmara para uma razão de equivalência RE = 1,1.....	132
Figura 6.4: Radiação Térmica média encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência.....	133
Figura 6.5: Concentração de NOx encontrada na saída da câmara em função da razão de equivalência.....	133
Figura 6.6: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência RE = 0,9 e teor de O <sub>2</sub> de 21%.....	135
Figura 6.7: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência RE = 0,9 e teor de O <sub>2</sub> de 25%.....	135
Figura 6.8: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência RE = 1,1 e teor de O <sub>2</sub> de 21%.....	136
Figura 6.9: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência RE = 1,1 e teor de O <sub>2</sub> de 25%.....	136

Figura 6.10: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência $RE = 0,9$ e teor de $O_2$ de 21%.....	137
Figura 6.11: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência $RE = 0,9$ e teor de $O_2$ de 25%.....	138
Figura 6.12: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência $RE = 1,1$ e teor de $O_2$ de 21%.....	138
Figura 6.13: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência $RE = 1,1$ e teor de $O_2$ de 25%.....	139
Figura 6.14: Fração molar de NO encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência $RE = 0,9$ e teor de $O_2$ de 21%.....	140
Figura 6.15: Fração molar de NO encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência $RE = 0,9$ e teor de $O_2$ de 25%.....	140
Figura 6.16: Fração molar de NO encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência $RE = 1,1$ e teor de $O_2$ de 21%.....	141
Figura 6.17: Fração molar de NO encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência $RE = 1,1$ e teor de $O_2$ de 25%.....	141
Figura 6.18: Concentração de NO na saída da câmara de combustão.....	142
Figura 6.19: Radiação Térmica média encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência.....	143
Figura 6.20: Radiação Térmica média encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência– CFX versus MATLAB.....	144
Figura 6.21: Concentração de NOx na saída da câmara de combustão – CFX versus MATLAB.....	145
Figura 6.22: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para $\phi = 0,7$ .....	147
Figura 6.23: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para $\phi = 0,9$ .....	148
Figura 6.24: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para $\phi = 1,0$ .....	149
Figura 6.25: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para $\phi = 1,1$ .....	149

Figura 6.26: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para $\phi = 1,3$ .....	150
Figura 6.27: Concentração de Fuligem na câmara na queima de gás natural.....	152
Figura 6.28: Aspecto visual da chama de gás natural sendo queimado com ar puro.....	153
Figura 6.29: Aspecto visual da chama de gás natural sendo queimado com ar enriquecido com $O_2$ .....	154
Figura 6.30: Concentração de fuligem na câmara na queima de gás natural como função da razão de equivalência.....	155
Figura 6.31: Concentração de Fuligem na câmara na queima de acetileno.....	157
Figura 6.32: Aspecto visual da chama de acetileno sendo queimado com ar puro.....	157
Figura 6.33: Distribuição da Radiação Térmica ao Longo da Chama para $\phi = 0,7$ .....	158
Figura 6.34: Distribuição da Radiação Térmica ao Longo da Chama para $\phi = 0,9$ .....	159
Figura 6.35: Distribuição da Radiação Térmica ao Longo da Chama para $\phi = 1,0$ .....	159
Figura 6.36: Distribuição da Radiação Térmica ao Longo da Chama para $\phi = 1,1$ .....	160
Figura 6.37: Distribuição da Radiação Térmica ao Longo da Chama para $\phi = 1,3$ .....	160
Figura 6.38: Radiação Térmica na Câmara na Queima de Gás Natural.....	163
Figura 6.39: Temperatura dos Gases de Exaustão na Saída da Câmara na Queima de Gás Natural.....	164
Figura 6.40: Radiação térmica na câmara na queima de gás natural como função da razão de equivalência.....	164
Figura 6.41: Concentração de $NO_x$ na Saída da Câmara de Combustão com a Queima de Gás Natural.....	165
Figura 6.42: Concentração de $NO_x$ na saída da câmara de combustão na queima de gás natural como função da razão de equivalência.....	166
Figura 6.43: Comparação dos resultados numéricos e experimentais da radiação térmica.....	167

Figura 6.44: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a radiação térmica no modelo em MATLAB.....	168
Figura 6.45: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a radiação térmica no modelo em CFX.....	168
Figura 6.46: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara.....	169
Figura 6.47: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em MATLAB na condição de queima com ar atmosférico.....	170
Figura 6.48: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em MATLAB na condição de queima com oxidante com teor de $O_2 = 23\%$ .....	171
Figura 6.49: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em MATLAB na condição de queima com oxidante com teor de $O_2 = 25\%$ .....	171
Figura 6.50: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em CFX na condição de queima com ar atmosférico.....	172
Figura 6.51: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em CFX na condição de queima com oxidante com teor de $O_2 = 23\%$ .....	173
Figura 6.52: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em CFX na condição de queima com oxidante com teor de $O_2 = 25\%$ .....	173
Figura 6.53: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a concentração da fuligem.....	174
Figura 6.54: Taxas de emissão de formaldeído em função da razão de equivalência e do teor de oxigênio na chama.....	175
Figura 6.55: Taxas de emissão de acetaldeído em função da razão de equivalência e do teor de oxigênio na chama.....	176
Figura 6.56: Relação de emissão entre formaldeído e acetaldeído na saída da câmara de combustão em função da razão de equivalência.....	177
Figura 6.57: Relação de emissão entre formaldeído e acetaldeído na saída da câmara de combustão em função do teor de $O_2$ .....	177

Figura II.1: Sistema de calibração em laboratório para a medição de NO e NO <sub>2</sub> .....	208
Figura III.1: Placa eletrônica da fonte de alimentação da bomba de água de resfriamento do radiômetro.....	243
Figura III.2: Placa eletrônica dos fotodetectores.....	244
Figura III.3: Placa eletrônica de inversão do sentido do giro do motor.....	245
Figura III.4: Placa eletrônica da fonte de alimentação dos fotodetectores.....	246
Figura III.5: Placa eletrônica da IHM (Interface Homem Máquina) .....	247

## **Lista de Tabelas**

Tabela 2.1. Temperaturas de Ignição com Ar e com O <sub>2</sub> .....	57
Tabela 2.2. Limites de emissão para processos de geração de calor a partir da queima de óleo combustível.....	90
Tabela 2.3. Limites de emissão para processos de geração de calor a partir da queima de gás natural.....	90
Tabela 2.4. Limites de emissão para processos de geração de energia elétrica através de turbinas a gás.....	91
Tabela 3.1. Características Técnicas dos Rotâmetros.....	101
Tabela 3.2. Características Técnicas do Analisador de Gases.....	105
Tabela 4.1. Tabela Resumo dos Testes Executados.....	118
Tabela 6.1. Comparação dos resultados experimentais de emissões de formaldeído e acetaldeído com a literatura.....	178
Tabela II.1. Resultados Encontrados no Procedimento de Calibração do Analisador.....	208

## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

a - Raio da partícula	[ $\mu\text{m}$ ]
$a_0$ - Constante de equação	adimensional
$a_1$ - Constante de equação	adimensional
$a_2$ - Constante de equação	adimensional
$c_0$ - velocidade da luz no vácuo	[m/s]
$c_p$ - calor específico	[kJ/kgK]
$f_d$ - Fator que quantifica as forças de dispersão interplanares	adimensional
$f_v$ - concentração da fuligem	[ppm]
k - Parte imaginária do índice complexo de refração	adimensional
$k_{bZ}$ - Constante de Boltzmann	[ $(\text{cm/s})^2\text{g/K}$ ]
$k_{tn}$ - Constante de proporcionalidade	[ $\text{cm}^{5/2}\text{s}^{-1}$ ]
$k_a$ - Constante de reação	[ $\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ]
$k_b$ - Constante de reação	[ $\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ]
$k_t$ - Constante de reação	[ $\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]
$k_z$ - Constante de reação	[ $\text{atm}^{-1}$ ]
$k_{lf}$ - constante de reação	[ $\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$ ]
$l_{abs}$ - Comprimento natural de absorção	[ $\mu\text{m}$ ]
m - Índice complexo de refração	adimensional
$m_p$ - Massa da partícula	[g]
n - Parte real do índice complexo de refração	adimensional
$p_{O_2}$ - pressão parcial do oxigênio	[atm]

$t$ - Tempo	[s]
$u$ - região superficial mais reativa de uma estrutura de carbono	adimensional
$w$ - Taxa específica de oxidação em termos da área superficial	$[\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}]$
$x$ - Comprimento Característico	adimensional
$G'$ - Fator que quantifica as forças de dispersão interplanares	adimensional
$I_L$ - Intensidade de luz emergente da chama	[V]
$I_o$ - Intensidade de luz incidente na chama	[V]
$K$ - Constante de coagulação do sistema	$[\text{cm}^3/\text{s}]$
$K_{\text{ext}}$ - Coeficiente de extinção	$[\text{m}^{-1}]$
$K_{\text{abs}}$ - Coeficiente de absorção	$[\text{m}^{-1}]$
$K_p P^0$ - constante de equilíbrio	[Pa]
$L$ - Comprimento efetivo que a luz percorre na chama	[m]
$N$ - Densidade do número de partículas	$[\text{cm}^{-3}]$
$N_{\text{c-c}}$ - Número de ligações Carbono-Carbono	adimensional
$q''$ - fluxo de calor	$[\text{kW}/\text{m}^2]$
$T$ - Temperatura	[K]
$T_{\text{ad}}$ - Temperatura adiabática de chama	[K]
$R_{n,f}$ - taxa de formação de partículas núcleos da fuligem	$[\text{partículas}/\text{m}^3/\text{s}]$
$R_{s,c}$ - taxa de oxidação de partículas de fuligem	$[\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}]$
$N$ - concentração das partículas de fuligem	$[\text{partículas}/\text{m}^3]$
$n_o$ - taxa de formação espontânea dos radicais núcleos	$[\text{partículas}/\text{m}^3/\text{s}]$
$c$ - concentração mássica de combustível	$[\text{kg}/\text{m}^3]$

### Letras Gregas

$\rho$ - Densidade da partícula	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
$\rho_{\text{sca}}$ - Razão entre o espalhamento e a absorção	adimensional
$\alpha$ - Índice de polarização de uma partícula esférica	$[\text{m}^3]$
$\alpha_\lambda$ - coeficiente da absorção espectral da partícula	adimensional
$\alpha_{\text{dp}}$ - função da distribuição dos tamanhos das partículas	adimensional
$\varepsilon_\lambda$ - coeficiente de emissão espectral da partícula	adimensional

$\omega$ - freqüência angular	$[s^{-1}]$
$\Delta h_c$ – energia de combustão	$[kJ/kg]$
$\Omega$ – Índice de enriquecimento	adimensional
$\varphi$ – razão de equivalência	adimensional
$\phi$ – concentração da fuligem	[ppm]
$\eta$ - número de onda	$[cm^{-1}]$
$\mu_L$ - Incerteza de $L$	[m]
$\mu I_o$ - Incerteza de $I_o$	[V]
$\mu I_L$ - Incerteza de $I_L$	[V]
$\mu_\Phi$ - Incerteza da Concentração da Fuligem	[ppm]
$\mu Q_c$ - Incerteza da Vazão de Combustível	[l/min]
$\mu Q$ - Incerteza da Vazão	[l/min]
$\psi_c$ - Relação crítica de formação da fuligem	adimensional
$\tau_\lambda$ - Transmitância monocromática	adimensional
$v$ - freqüência	[ciclos/s]
$\lambda$ - Comprimento de onda do raio incidente	$[\eta m]$

### *Subscritos*

$e$ – entrada	
$f$ – hidrocarbonetos dissociados	
$f$ - combustível	
$\infty$ - vizinhança	
<i>stoic</i> - estequiométrica	
$c$ – combustível	
$P$ – pressão constante	
$s$ – fuligem	
$s,f$ – formação de núcleos percussores da fuligem	
$s,c$ – oxidação da fuligem	
$ox$ – oxidante	
21% - teor de $O_2$ com 21%	

23% - teor de O<sub>2</sub> com 23%

25% - teor de O<sub>2</sub> com 25%

### *Abreviações e Siglas*

CiEnAm – Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Im - Parte imaginária de um número complexo adimensional

Re - Parte real de um número complexo adimensional

SNCR - *Selective Non-Catalytic Reduction*

SCR - *Selective Catalytic Reduction*

OEC – Combustão Enriquecida com Oxigênio

pos – posição na chama [mm]

# Capítulo 1

## Introdução e Objetivos

### 1.1. Introdução

A eficiência energética é um dos pontos fundamentais para a redução de gases emitidos nos processos de combustão industrial. Os queimadores industriais são, portanto, um dos principais equipamentos que devem ter a sua eficiência térmica implementada a fim de diminuir o consumo de combustíveis, como também reduzir a emissão de gases poluentes e de efeito estufa. Inúmeras técnicas são usadas, como a queima estagiada, queimadores com injeção de ar com *swirl* e recirculação de gases. Todavia, nem sempre a eficiência energética conseguida é suficiente para diminuir o consumo de combustíveis a níveis necessários na realidade atual.

Na década de 1990, surgiu o processo de combustão enriquecida com oxigênio (*Oxygen Enhanced Combustion* – OEC), em que o ar de combustão é enriquecido por oxigênio, sendo que, segundo Baukal (1998), traz resultados interessantes, como o aumento de produtividade, eficiência térmica, menor volume de gases de exaustão, maior eficiência dos processos de transferência de calor e redução do consumo de combustível. Esta é uma técnica já difundida em processos que trabalham com altas temperaturas como siderurgias, cerâmicas e em incineradores de resíduos, todavia sem registros de utilização em plantas termoelétricas e na indústria de petróleo e gás.

A formação da fuligem em sistemas de combustão constitui tema de interesse da engenharia, pois a presença da fuligem aumenta a transferência de calor por radiação térmica na

chama e a sua emissão na atmosfera constitui um problema ambiental, além de aumentar a necessidade de manutenção dos queimadores. Acoplado a isto, o aumento da radiação térmica pode reduzir a temperatura da chama, reduzindo com isso a formação de NO<sub>x</sub> na chama, sendo este um importante poluente da atmosfera, possuindo efeitos na depleção da camada de ozônio, aumentando o efeito estufa como também na formação de ozônio na troposfera. Estes efeitos, podem influenciar nas taxas de emissão de outro tipo importante de poluente atmosférico, os aldeídos.

O fenômeno da formação da fuligem na combustão ainda não está plenamente esclarecido, o que é decorrência do fato de que o processo de sua formação não é lento o suficiente para permitir a observação precisa de cada passo. Para a compreensão dos aspectos essenciais do fenômeno, serão necessários novos progressos das técnicas de instrumentação. Portanto, apesar dos estudos já existentes sobre os mecanismos de formação e controle da fuligem, o assunto ainda continua sendo estudado. Esta demanda por novo conhecimento científico tem sido atendida, na atualidade, por trabalhos que, em sua maioria, são realizados com chamas elementares.

Glassman (1987) define a fuligem como o material particulado sólido proveniente da combustão de combustíveis gasosos. Para combustíveis líquidos o material sólido produzido na combustão é denominado cenosferas.

Embora exista regulação para a emissão de fuligem em plantas industriais, esta pode exercer tanto papéis benéficos como prejudiciais. Assim, ,l por exemplo, a presença de particulado em turbinas a gás pode afetar severamente o tempo de vida das pás e, em motores diesel, pela absorção de materiais cancerígenos, constituir um risco para a saúde humana, em contrapartida, em equipamentos térmicos industriais, a presença de fuligem aumenta a transferência de calor por radiação térmica da chama para as superfícies de troca. Assim, em equipamentos industriais onde uma grande taxa de transferência de calor é necessária, é desejável a operação desses sistemas com a presença da fuligem.

Com os mecanismos da formação da fuligem definidos, porém não compreendidos por completo, foram iniciados estudos com aditivos químicos a fim de identificar substâncias que

pudessem ser utilizadas para um controle efetivo da formação de fuligem. O oxigênio, um dos possíveis oxidantes da fuligem, é um gás de grande uso na atividade industrial, e constitui uma proposta razoável de possível aditivo.

Baukal (1998) comenta que os níveis mais baixos de enriquecimento – teores volumétricos de O<sub>2</sub> no ar de combustão abaixo de 30% – são normalmente utilizados em aplicações de *retrofit*, em que somente pequenas modificações são necessárias no equipamento existente e benefícios expressivos são obtidos, com o aumento significativo da taxa de produção em processos de aquecimento com pequenos níveis de enriquecimento. Na maioria dos casos, queimadores podem operar com sucesso utilizando ar de combustão enriquecido com O<sub>2</sub> até 28%, sem modificações no equipamento original.

## 1.2. Objetivos

O interesse crescente na tecnologia de enriquecimento da chama com oxigênio, acoplado à necessidade do estudo da formação da fuligem e sua relação com a radiação térmica, formação de NO<sub>x</sub>, formaldeído e acetaldeído, poluentes atmosféricos e precursores na formação de *smog* fotoquímico. O objetivo geral do trabalho foi pesquisar a correlação entre estes parâmetros. O estudo teve como parâmetros de investigação o perfil de concentração da fuligem, taxas de emissões de NO<sub>x</sub>, formaldeído e acetaldeído, radiação térmica em chamas difusas numa câmara de combustão horizontal, para diversas condições de operação.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

1. Desenvolver informação técnica sobre a formação de fuligem e sua influência na transferência de calor por radiação térmica;
2. Entender a influência do enriquecimento do ar de combustão com oxigênio, na formação da fuligem, NO<sub>x</sub>, formaldeído e acetaldeído.
3. Desenvolver formas de controle do desempenho de queimadores industriais com chamas confinadas de gás natural, objetivando maior eficiência energética;

4. Desenvolver um queimador industrial utilizando o potencial de otimização causado pela formação da fuligem, e do enriquecimento do ar de combustão com oxigênio;
5. Avaliar o impacto ambiental da técnica do enriquecimento, através dos estudos das emissões de formaldeído, acetaldeído e de NOx.

### **1.3. Motivação**

A motivação do trabalho decorre das necessidades de ampliação do uso da OEC na indústria de petróleo e gás, e, seus derivados, de melhoria do desempenho de queimadores industriais através dos processos de combustão e transferência de calor, de redução da emissão de gases poluentes, de diminuição do impacto ambiental da atividade humana com a combustão, além da manutenção da utilização de combustíveis fósseis, em especial o gás natural (10,3% matriz energética nacional – Balanço Energético Nacional, 2009).

### **1.4. Estrutura do trabalho**

O trabalho é estruturado da seguinte forma:

No capítulo 2 é feita a revisão da literatura e fundamentação teórica dos assuntos que possuem aderência ao trabalho. São abordados aspectos da formação e controle da fuligem e de NO<sub>x</sub>, da combustão enriquecida com oxigênio, da radiação térmica em meios participantes e as correlações entre estes assuntos.

No capítulo 3 é apresentado o dimensionamento da bancada experimental como também os equipamentos e instrumentos utilizados nesta.

No capítulo 4 é apresentada a metodologia utilizada no trabalho para a realização dos experimentos.

Já no capítulo 5 é apresentada a simulação numérica realizada para a avaliação do processo de combustão com a OEC e suas correlações com a radiação térmica, fuligem, NOx.

No capítulo 6 são apresentados os resultados e discussões da avaliação experimental do estudo proposto no trabalho. Também é apresentada a avaliação entre os resultados numéricos e experimentais.

O capítulo 7 relaciona as conclusões do trabalho, como também sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice I é apresentado o dimensionamento do dispositivo experimental, no Apêndice II a análise dos erros experimentais. No Apêndice III são apresentados os artigos publicados em congressos internacionais. Por fim no Apêndice IV, são apresentados os projetos das placas eletrônicas desenvolvidas para a instrumentação de pesquisa utilizada no trabalho.

## Capítulo 2

### Revisão da Literatura

No capítulo 2 são apresentados o estado da arte da pesquisa científica e tecnológica dos temas de formação de fuligem e de  $\text{NO}_x$ , da combustão enriquecida com oxigênio (OEC), da radiação térmica em meios participantes, em especial, a participação de partículas, além da inter-relação de todos estes temas.

A primeira parte da revisão aborda a formação e controle da fuligem. A segunda etapa aborda aspectos de formação e controle de  $\text{NO}_x$ , apresentando conceitos e tecnologias utilizadas para o controle da formação. A terceira parte da revisão apresenta a tecnologia OEC e seus aspectos benéficos e prejudiciais de operação. Na quarta parte do estado da arte é apresentada uma revisão sobre a radiação térmica, em especial, os aspectos de radiação em meios participantes, com foco na participação da fuligem na radiação térmica.

Por fim, a revisão apresenta a interação entre a utilização da OEC, com a radiação térmica, a formação de fuligem e de  $\text{NO}_x$ .

#### 2.1. Formação e Controle da Fuligem em Sistemas de Combustão Industrial

A revisão sobre a formação e controle da fuligem apresenta as características das partículas de fuligem, os mecanismos de formação, a influência de parâmetros físicos, como a temperatura, e de parâmetros químicos, como os aditivos químicos, com ênfase na atuação do oxigênio.

##### 2.1.1. Características da Fuligem

O termo “fuligem” tem sido usado para descrever o material particulado sólido produzido na combustão. Segundo definição dada pela IUPAC, a fuligem consiste de quantidade variável de material sólido carbonáceo e inorgânico, além de alcatrão e resinas, que encontram-se adsorvidos e ocluídos nesta estrutura, podendo ter sido formados a partir da composição original do combustível.

Segundo Glassman (1987) as características dos sólidos produzidos na combustão diferem em função das suas condições de formação. Uma das diferenças mais importantes é se a partícula foi formada em reação homogênea na fase de vapor, ou como depósito sobre uma superfície sólida (crescimento superficial), que pode estar localizada dentro ou próxima da zona de reação.

Glassman (1987), também, comentou que as características da fuligem são afetadas pelo tipo de chama – chamas difusas ou pré-misturadas –, natureza do combustível queimado e condições nas quais foi produzida. Chamas difusas invariavelmente produzem mais fuligem do que chamas pré-misturadas.

Com relação ao tamanho das partículas na fuligem, Palmer e Cullis (1965) relataram que as partículas coletadas em vários processos de combustão, em condições normais de operação, como nas chamas de fornalha, em pistões de motores ou em câmaras de combustão, não diferem muito em tamanho, com diâmetro médio típico dentro da faixa de 20 a 40  $\mu\text{m}$ . Segundo Glassman (1987), os diâmetros das partículas de fuligem variam de 10 até 200  $\mu\text{m}$ , sendo mais encontrados na faixa de 10 a 50  $\mu\text{m}$ . As partículas menores são encontradas em chamas de combustíveis com pouca tendência de formação de fuligem, como gás natural enquanto as partículas maiores são obtidas em chamas de combustíveis com grande tendência, como o acetileno, de formação de fuligem.

Com referência à composição química da partícula da fuligem, Haynes e Wagner (1981) relataram em sua revisão que, fora o elemento carbono, as partículas de fuligem contêm cerca de 10% de hidrogênio em sua estrutura, e um percentual até maior quando são recém formadas.

### **2.1.2. Mecanismos de Formação da Fuligem**

Os mecanismos de formação da fuligem em chamas consistem nos passos sequenciais, ou em paralelo, que regem a formação da fuligem. Há um grande volume de trabalhos na literatura sobre o assunto, que leva a crer que a formação se dê conforme o esquema mostrado na Figura 2.1.

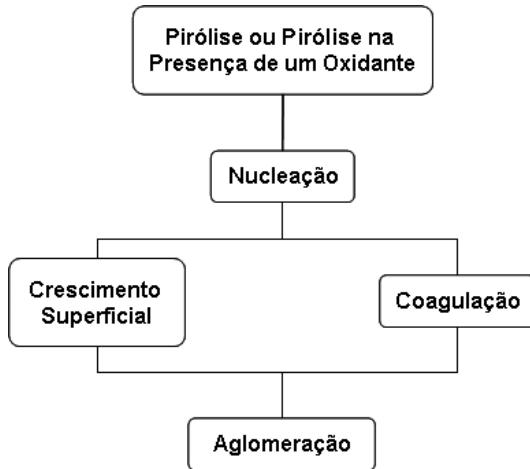


Figura 2.1: Processo de Formação da Fuligem (Adaptado de Smith, 1981).

### a. Pirólise

A pirólise pode ser considerada como um processo que precede a formação da fuligem. Nele ocorrem reações de quebra das moléculas do combustível, com extensa decomposição e rearranjo atômico das moléculas.

Smith (1981) comentou que as reações de pirólise são geralmente endotérmicas, e altamente dependentes da temperatura. Na presença de algum tipo de oxidante: O, O<sub>2</sub> ou OH, haveria um aumento significativo das taxas de reação.

Segundo Glassman (1987), a formação da fuligem dependeria das condições operacionais, do tipo de chama e se a pirólise é dada ou não na presença de um oxidante. Os produtos da pirólise gerariam, por sua vez, os elementos precursores da fuligem.

Numa ampla variedade de combustíveis alifáticos e aromáticos, a presença do acetileno (etino) é dominante em altas temperaturas e em condições de pirólise oxidativa. Uma quantidade

considerável de evidências experimentais indicam que o acetileno seria a última espécie estável a ser produzida antes que partículas de fuligem sejam detectadas, sinalizando o acetileno como um importante intermediário no processo de formação de fuligem. Todavia, a tendência de algumas moléculas de combustível, notadamente as aromáticas, de produzir outros produtos além do acetileno, em condições de baixa temperatura e de ausência de oxigênio, levam à implicação de que o tipo de combustível teria um efeito na formação do precursor. Para altas temperaturas e concentrações de espécies oxidantes existentes em chamas pré-misturadas, se espera que a estrutura do combustível tenha pouco efeito nas propriedades de formação da fuligem. Entretanto, em chamas difusas, a molécula do combustível pode ter um tempo de residência significativo em regiões de baixa temperatura e essencialmente livres de espécies oxidantes, sendo de se esperar alguma influência da estrutura do combustível na formação da fuligem.

### **b. Nucleação**

A nucleação envolve a formação de espécies embrionárias da fuligem, conhecidas como núcleos da fuligem. Os hidrocarbonetos precursores destes núcleos seriam estáveis o suficiente para resistir às altas temperaturas encontradas nos sistemas de combustão, não sendo consumidos na combustão e garantindo, portanto, a formação dos núcleos.

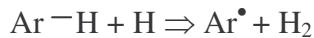
Alguns estudos colocam o acetileno e poliacetilenos como compostos importantes na nucleação da fuligem. Segundo Smith (1981), a polimerização do acetileno teria um papel importante na eventual nucleação da fuligem em chamas pré-misturadas de acetileno – oxigênio – argônio. Xu *et al.* (1998) afirmaram que nas chamas pré-misturadas, a fuligem seria formada principalmente a partir do acetileno, por ser ele uma das espécies de hidrocarboneto gasoso mais abundante nas regiões de formação da fuligem. Todavia existem controvérsias sobre o assunto.

Haynes e Wagner (1981) comentaram que, em um estudo experimental de chamas de metano e etileno (eteno) com oxigênio, foram encontradas grandes quantidades de acetileno em todos os testes, constatado como proveniente do combustível. Este aumento da quantidade de acetileno na chama não aumentou a luminosidade da chama, parâmetro este identificador da formação de fuligem, o que levou à conclusão de que o acetileno não seria um precursor da fuligem.

Glassman (1987) comentou que as estruturas aromáticas são estáveis em altas temperaturas e de difícil quebra nessas condições. Devido a esta estabilidade é provável que a fuligem possua estruturas aromáticas. Como consequência, isso pode ser uma razão para que os combustíveis contendo aromáticos tenham uma grande tendência à formação de fuligem. Então, não foi surpresa que se tenha sugerido que estruturas com razoável estabilidade, como butadienos, diacetilenos, metil e vinil acetilenos, e formas iônicas ou radicais destes compostos, possam ser precursores importantes no processo de formação da fuligem. Em realidade, a formação de estruturas poli-aromáticas é extremamente difícil a partir de radicais aromáticos mais simples; no entanto, fragmentos alifáticos, como o acetileno e poliacetilenos, poderiam ser intermediários necessários, até mesmo para combustíveis de natureza aromática.

Frenklach e Wang (1990) propuseram um modelo de nucleação da fuligem baseado na subtração de radicais H e adição de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> na primeira estrutura aromática formada a partir do precursor da fuligem, para o crescimento de hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPA), que por sua vez formariam as primeiras partículas de fuligem. O modelo se baseia em três classes de reações:

(1) Subtração de H de uma molécula aromática através de reação com um radical H :



onde Ar representa um composto aromático e o Ar<sup>•</sup> representa o radical aromático.

(2) Adição de acetileno ao radical formado:



reação que propaga o crescimento molecular.

(3) Ciclização do Grupo Aromático:



Segundo os autores, os resultados computacionais do modelo indicaram que a sequência principal de reação responsável pela formação dos HPA seria na essência uma repetição das reações apresentadas acima. O crescimento continuado dos HPA formaria a primeira partícula identificável da fuligem.

Haynes (1991) comentou as diferenças na nucleação de chamas de compostos aromáticos e alifáticos. Em chamas de acetileno, que é um composto alifático, o início da formação de fuligem ocorreria como resultado de grande concentração de radicais poliacetilenos presentes no fim da zona de reação primária, onde sua concentração tem um máximo. Em chamas de benzeno, que é um composto aromático, acredita-se que o primeiro núcleo seria decorrente da alta concentração de compostos aromáticos e acetilenos. As maiores diferenças entre os dois tipos de chamas estariam na taxa de geração de partículas e na fração da massa total de fuligem oriunda do processo de nucleação; essa fração pode ser maior do que 20% em chamas de benzeno trabalhando em baixas pressões, e menor do que 1% em chamas de acetileno com alimentação do combustível e do ar em contracorrente. Nas chamas em pressão atmosférica, a fração da fuligem formada no processo de nucleação é substancialmente maior na queima de compostos aromáticos, por exemplo, o tolueno, do que de compostos alifáticos, como o etileno.

D' Alessio *et al.* (1992) propuseram, com base em dados experimentais, que o mecanismo de nucleação da fuligem seria o rearranjo interno de compostos com pequenas cadeias aromáticas em sua estrutura, tendo este fato maior importância do que uma possível nucleação através de uma formação progressiva de HPA.

Ciajolo *et al.* (1996) comentaram que as moléculas de HPA contribuiriam indiretamente no processo de nucleação da fuligem, começando pela construção de “blocos” aromáticos, após o que, com a participação do  $C_2H_2$ , seguiria o processo de crescimento superficial.

Segundo Kennedy (1997) as espécies aromáticas crescem pela adição de outros aromáticos e de espécies alifáticas para formar HPA. O crescimento continuado dos HPA conduz à produção das menores partículas identificáveis de fuligem. Ele também comenta que os primeiros modelos de formação da fuligem foram baseados inteiramente no processo de nucleação. Resultados destes modelos indicavam que a quantidade de fuligem produzida era linearmente dependente das

taxas de nucleação. Estas conclusões foram a base de argumento de que as taxas de crescimento superficial eram linearmente dependentes da disponibilidade de área superficial, que por sua vez, era dependente do número total de partículas criadas durante o processo de nucleação.

Uma outra explicação para a fenomenologia da nucleação foi a proposta por Olson e Calcote (1981), que a atribuíram aos íons formados na chama durante o processo de pirólise. Os autores constataram que íons com tamanhos maiores, possuíam um pico elevado de concentração em chamas com grande tendência de formação da fuligem (o mesmo fato foi verificado por Delfau *et al.*, 1979). Com o aumento da concentração destes íons a produção da fuligem aumentava. Assim sendo, os autores propuseram que, através da combinação de íons e moléculas, seriam produzidos íons aromáticos com estruturas maiores (íons de HPA) e que, pela recombinação dos íons, se produziriam moléculas de HPA, partículas incipientes de fuligem, as quais cresceriam pelo crescimento superficial resultante das reações de moléculas neutras e/ou íons, e pelo fenômeno de coagulação descrito mais a frente. O processo de nucleação seria induzido prioritariamente pela combinação de moléculas com o íon  $C_3H_3^+$ .

Todavia, existem controvérsias quanto a este mecanismo. Hall-Roberts *et al.* (2000), através da adição de Cs em chamas de acetileno, provocaram uma redução de íons  $C_3H_3^+$  ( $C_3H_3^+ + Cs \Rightarrow Cs^+ + C_3H_3$ ), o que, por conta do mecanismo iônico, levaria a esperar uma redução da produção da fuligem na zona de nucleação. Com esta redução, não se verificou efeito sobre a formação da fuligem. Os autores concluíram que não haveria evidência de que os íons produzidos na chama atuariam no processo de nucleação da fuligem.

### **c. Crescimento Superficial e Coagulação**

Após o processo de nucleação, dois processos de crescimento da fuligem ocorrem em paralelo: o crescimento superficial e a coagulação.

Uma vez que os núcleos são formados, a produção da fuligem aumenta pelo crescimento superficial, que envolve o ataque de espécies na fase gasosa à superfície da partícula da fuligem, com incorporação destas espécies no seu interior, o que evidenciaria a natureza química do processo. As reações de crescimento superficial produzem um aumento na massa de fuligem, mas

o número de partículas permanece inalterado no processo. O oposto ocorre no crescimento por coagulação, no qual as partículas colidem inelasticamente, decrescendo em número, enquanto a massa de fuligem permanece constante.

O crescimento da partícula – aumento do diâmetro – é resultado das reações simultâneas de crescimento superficial e da coagulação.

Para chamas de acetileno/oxigênio em pressões baixas, Homann e Wagner (1967) sugeriram que as espécies que começam o ataque à superfície da partícula seriam o acetileno e os poliacetilenos.

Haynes e Wagner (1981) comentaram que, eventualmente, o crescimento superficial pode ser lento, mesmo com altas concentrações de poliacetilenos. Isso ocorreria quando a concentração de radicais na fase gasosa cai para valores baixos.

Smith (1981), por outro lado, propos que a coagulação seria um processo essencialmente físico, e que sua taxa poderia ser calculada a partir das hipóteses:

- .Partículas de fuligem estão em regime molecular livre;
- .Cada colisão entre duas partículas resulta em coagulação, e
- .Todas as partículas são esféricas.

Como validação das hipóteses acima, Smith (1981) apontou o estudo de Graham (1976), no qual a taxa de coagulação, expressa em termos da taxa de diminuição da densidade de partículas,  $N[\text{cm}^{-3}]$ , era dada por:

$$\frac{-dN}{dt} = \frac{5}{6} \times k_{tn} \times \phi \times N^{11/6} \quad (2.1)$$

onde,

$$k_{tn} = \frac{5}{12} \times \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \times \left(\frac{6k_{bZ}T}{\rho}\right)^{1/2} \times G \times \alpha_{dp} \quad (2.2)$$

sendo  $\phi$  : concentração da fuligem [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ];  $k_{\text{bz}}$  : constante de Boltzmann [ $(\text{cm}/\text{s})^2\text{g}/\text{K}$ ];  $\rho$  : densidade da partícula [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ];  $G'$  : fator que quantifica as forças de dispersão interplanares,  $\alpha_{\text{dp}}$  : é uma função da distribuição dos tamanhos das partículas, e  $T$  é a temperatura [K].

Haynes (1991) constatou que, imediatamente após a zona de formação de partículas de fuligem, a densidade de partículas cai bastante. Esse fenômeno seria resultado do processo de coagulação, que aumenta as características dimensionais das partículas (aumento de diâmetro), sem afetar a produção da fuligem.

Frenklach (1996), em trabalho sobre o mecanismo de crescimento superficial das partículas de fuligem, admitindo o crescimento dos HPA pela reação do  $\text{C}_2\text{H}_2$  com estruturas aromáticas e sendo a fuligem uma estrutura composta de HPA, utilizando o método de Monte Carlo, obteve como resultado que a taxa de crescimento superficial seria proporcional à concentração de  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

#### d. Aglomeração

Depois que o crescimento das partículas cessa, ocorreriam colisões inelásticas das partículas esféricas de fuligem, resultando na formação de estruturas em forma de correntes, no processo a que se chamou de aglomeração.

Wersborg *et al.* (1973) observaram que, não havendo crescimento ou nucleação durante a aglomeração, a taxa de aglomeração deveria ser proporcional ao quadrado da densidade do número de partículas ( $N^2$ ):

$$\frac{-dN}{dt} = \frac{1}{2} \times K \times N^2 \quad (2.3)$$

e,

$$K = 16 \times a^2 \times f_d \times \left( \frac{\pi k_{\text{bz}} T}{m_p} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

onde  $a$  : raio da partícula [ $\mu\text{m}$ ];  $f_d$  : fator que quantifica as forças de dispersão interplanares;  $m_p$  : massa da partícula [g]  $K$  : constante de coagulação do sistema [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ],  $T$ : temperatura [K].

Segundo Kennedy (1997) a fuligem emitida nos combustores está usualmente na forma de aglomerados. Quanto à morfologia da aglomeração ele menciona que as estruturas em forma de corrente formadas neste processo possuem partículas de fuligem de diâmetros na faixa de 30 a 50  $\mu\text{m}$ . O conhecimento da morfologia dos aglomerados pode ser importante nas hipóteses formuladas para a formação de fuligem, pois traz evidências de como são estruturados os processos de crescimento superficial e coagulação.

### **2.1.3. Influência de Parâmetros Físicos na Formação da Fuligem**

#### **a. Temperatura**

A temperatura é o parâmetro físico mais importante que influencia a formação da fuligem, já que esta aumenta as taxas de reação que produzem os precursores da fuligem, os fenômenos de coagulação e aglomeração de partículas. Portanto, aumentando portanto a produção da fuligem na chama.

Millikan (1962) verificou que, embora a taxa de pirólise aumente com a temperatura, a taxa de ataque do radical hidroxila (OH) aos acetilenos precursores aumenta ainda mais rapidamente, havendo uma competição entre a formação e a oxidação da fuligem. Em chamas pré-misturadas, observa-se a existência de grande quantidade desses radicais na região de pirólise e, em consequência, com o aumento da temperatura, há uma menor formação de fuligem. Por outro lado, nas chamas difusas não há a presença de oxidantes na região de pirólise do combustível e, em consequência, quanto maior a temperatura de chama, maior será a taxa de pirólise, e maior a tendência à formação de fuligem. Portanto, a temperatura teria efeitos opostos, dependendo do tipo de chama.

Frenklach *et al.* (1985), que estudaram a tendência de formação da fuligem de combustíveis em várias temperaturas, verificaram que a taxa de formação da fuligem aumenta com a temperatura até um valor máximo, decrescendo a seguir. Segundo estes autores a máxima formação ocorre numa faixa entre 1900 e 2300K.

Ciajolo *et al.* (1996), em pesquisa para verificar os efeitos da temperatura na nucleação da fuligem em chamas pré-misturadas de etileno / O<sub>2</sub>, observaram que: (i) em altas temperaturas, a oxidação seria mais ativa, consumindo os HPA, os quais não estariam disponíveis para a formação dos precursores da fuligem, tendo como consequência, nucleação e crescimento superficial da fuligem reduzidos; (ii) em baixas temperaturas, o processo de oxidação seria menos efetivo, o qual favoreceria a produção de HPA e, por consequência, a formação de partículas de fuligem.

### **b. Pressão**

Segundo Glassman (1977), em todos os tipos de chama, quanto menor a pressão, menor a tendência de formação de fuligem. A sensibilidade à pressão seria coerente com as menores taxas de reação do processo de nucleação, que ocorrem à medida que se diminue a pressão. Em 1987, ele afirmou que o efeito da variação da pressão seria decorrente do efeito da temperatura do sistema. Resultados obtidos em chamas difusas teriam mostrado um aumento da produção de fuligem com o aumento da pressão, o que, em realidade, seria devido ao aumento de temperatura inerente ao aumento de pressão (sob condições de volume constante).

### **c. Tipos e Regimes de Chama**

As chamas utilizadas em processos industriais estão divididas em chamas difusas e pré-misturas. A diferença entre as duas reside em como o oxidante é misturado ao combustível a ser queimado. Na chama pré-misturada, o oxidante é pré-misturado ao combustível antes de haver a ignição para o desenvolvimento da chama no queimador. Como exemplos de aplicação estão o maçarico de acetileno e o fogão doméstico. Já na chama difusa, tanto o oxidante como o combustível são admitidos no queimador em escoamentos separados. A mistura entre eles é dada pela transferência de quantidade de movimento entre os escoamentos, produzindo a mistura necessária para o desenvolvimento da chama. Um exemplo conhecido de aplicação da chama difusa é a vela. As duas chamas podem operar em regime laminar ou turbulento. A formação de fuligem varia de acordo com o tipo de chama.

As chamas difusas produzem maior quantidade de fuligem do que as chamas pré-misturadas. Isso é explicado pela existência de elementos oxidantes na região onde ocorre a pirólise, conforme mencionado anteriormente.

Em chamas laminares difusas, a variação da concentração da fuligem ocorre ao longo do eixo da chama. Isso seria explicado pela rápida formação da fuligem, seguido por sua lenta oxidação nas regiões onde os elementos oxidantes estão disponíveis.

Dhillon *et al.* (1994) trabalharam com chamas difusas de etileno / ar que sofrem recirculação (*recirculating flames*), conseguida através da colocação de anteparos acima destas. Os autores notaram que a concentração de fuligem em chamas com regime turbulento era maior do que em chamas laminares. Isso poderia ser atribuído a um contínuo crescimento da fuligem quando suas partículas seriam recirculadas em regiões de crescimento na chama.

Quamar *et al.* (2009) estudaram a formação de fuligem em chamas turbulentas abertas de gás natural através da técnica incandescência induzida por laser. Eles identificaram que o maior valor de concentração de fuligem ao longo da chama foi de 0,3 ppm, bem semelhante a valores encontrados em chamas com regime laminar.

Shaddix *et al.* (1994) em pesquisa com chamas difusas de metano / ar, que sofreriam perturbações ao sair do regime permanente, tornando-se “trêmulas” (*flickering flames*), constataram que a produção da fuligem nessas chamas seria muito maior do que em chamas no regime permanente (da ordem de quatro vezes maior). O mesmo também foi constatado por Zhang e Megaridis (1998) em pesquisa com chamas semelhantes. Esses autores também verificaram que a densidade de partículas primárias nestas chamas seria 30 a 50% maior que em chamas sob regime permanente, sugerindo um aumento do processo de nucleação da fuligem, atribuído à combinação de tempos de residência e quantidade de partículas primárias de fuligem maiores encontrados nestas chamas.

Glassman (1977) comenta que em chamas difusas turbulentas a formação de fuligem seria drasticamente reduzida. Altos níveis de turbulência rapidamente misturariam o combustível e o

oxidante, aumentando a oxidação dos precursores da fuligem. Do mesmo modo, a tendência de formação de fuligem decresceria em chamas pré-misturadas turbulentas.

Segundo Haynes (1991), as chamas turbulentas gasosas são diferenciadas pelo fato de emitirem fuligem com baixos fluxos mássicos de combustível, parando de emitir quando o fluxo aumenta. Apesar de tudo, a formação de fuligem em chamas turbulentas parece ser controlada pelo perfil da temperatura na chama, particularmente na região de oxidação, de maneira análoga ao que ocorre em chamas laminares.

#### **2.1.4. Influência de Parâmetros Químicos na Formação da Fuligem**

##### **a. Tipo de Combustível**

A tendência à formação da fuligem depende do tipo de combustível utilizado.

Em chamas pré-misturadas, que utilizam o ar como elemento oxidante na mistura, a tendência de formação da fuligem com o tipo do combustível é dada, em ordem decrescente, por Glassman (1987):

Aromáticos > álcoois > parafínicos > olefínicos > acetilênicos.

Para chamas difusas a ordem é diferente, como apresentada a seguir:

Aromáticos > acetilênicos > olefínicos > parafínicos > álcoois.

Em acordo com estudo de Frenklach et al. (1985) sobre a tendência de formação da fuligem dos combustíveis em várias temperaturas, Glassman (1987) também observou que o grupo dos combustíveis aromáticos têm maior tendência à formação de fuligem, com uma moderada dependência da temperatura; o grupo seguinte é o dos olefínicos, que mostram uma grande dependência da temperatura, e, por último, o dos parafínicos. Os acetilenos caem entre os olefínicos e o eteno e têm uma grande dependência da temperatura.

O autor comenta que se as chamas pré-misturadas são mantidas em condições de mistura muito ricas de combustível e operadas abaixo da relação crítica de formação da fuligem – relação ar/combustível na qual tem início a formação da fuligem – a influência do tipo de combustível se aproxima da que ocorre em chamas difusas, pois haveria um aumento substancial da pirólise frente a oxidação, fato que é característico das chamas difusas.

### b. Ligações Químicas

As ligações químicas consideradas são as ligações simples entre os átomos de carbono encontradas nos hidrocarbonetos.

Segundo Takahashi *et al.* (1984), a relação crítica de formação da fuligem,  $\psi_c$ , para uma dada relação ar / combustível, a uma temperatura de chama fixada de 2200 K, é função apenas do número de ligações C-C, na qual uma ligação dupla é contada como duas e uma tripla como três:

$$\log \psi_{c,2200K} = a_1 \times N_{c-c} + a_0 \quad (2.5)$$

onde  $N_{c-c}$  é o número de ligações C-C,  $a_1$  e  $a_0$  são constantes independentes do tipo de combustível ( $a_1 = -0,02173$  e  $a_0 = 0,1372$ ). Esta equação pode ser generalizada como função da temperatura adiabática de chama ( $T_{ad}$ ), e pode ser expressa por:

$$\log \psi_c = a_2 \times \left( \frac{1}{T_{ad}} - \frac{1}{2200} \right) + \log \psi_{c,2200K} \quad (2.6)$$

onde o coeficiente  $a_2$  foi obtido para vinte e um tipos de combustíveis, com valores compreendidos na faixa de  $-1,95 \times 10^3$  a  $-0,562 \times 10^3$ , correspondendo a uma aparente energia de ativação em torno de 12,6 a 37,7 kJ/mol.

Glassman (1987) comentou que a escolha do número de ligações entre os átomos de carbono como parâmetro para determinação da taxa de formação de fuligem, tem um significado físico. Essa análise é feita levando em conta a taxa de pirólise do combustível e do ataque dos

radicais hidroxila (OH) aos precursores da fuligem. O número de ligações C-C seria uma medida do tamanho da molécula do combustível e da relação carbono/hidrogênio (C/H). Assim, quanto maior a molécula, maior será a taxa de pirólise e maior será C/H, resultando numa menor concentração relativa de OH na chama devido à redução na formação dos radicais H, que formam os radicais OH. Isto aumentaria a produção de fuligem – pirólise frente à oxidação.

### c. Oxidação

Um dos parâmetros de controle da fuligem é a oxidação de partículas de fuligem e seus precursores pelas espécies oxidantes. Um dos possíveis oxidantes é o radical OH. Millikan e Foss (1962) encontraram evidências de que a formação da fuligem em chamas pré-misturadas somente pode ocorrer após a concentração de OH ter alcançado um valor de equilíbrio. Antes disso, os radicais OH seriam inibidores da fuligem pela oxidação dos precursores e partículas embrionárias.

Fenimore e Jones (1969) explicaram o início da formação da fuligem em chamas em termos da competição entre a aglomeração e a oxidação pelos radicais OH. O processo de oxidação no início da formação de fuligem era admitido como controlado pela competição pelo OH por parte do CO e das partículas de fuligem aglomeradas para serem oxidados.

Smith (1981) comentou pequenas ambiguidades encontradas nas informações disponíveis para a explicação do mecanismo de oxidação da fuligem, em especial a que espécie deve ser atribuído o mecanismo. Um dos aspectos diz respeito a qual espécie oxidante predominaria no processo. Fenimore e Jones (1969) atribuem a oxidação da fuligem aos radicais O e OH, enquanto outros autores, como Appleton, 1973, e Wagner, 1978, a atribuíram diretamente ao O<sub>2</sub>.

Haynes (1991) comentou que a maior taxa de reação provavelmente se deve aos radicais OH, que podem dominar a oxidação da fuligem, até mesmo quando há uma presença significativa de oxigênio. Aparentemente, para valores maiores de concentração de O<sub>2</sub>, sua contribuição na oxidação da fuligem é menor. O autor menciona que quando a oxidação da fuligem ocorre na presença de O<sub>2</sub>, há uma tendência de quebra de aglomerados, produzindo um aumento da densidade do número de partículas. Esta tendência seria atribuída à ocorrência de queima interna

dos aglomerados pelo  $O_2$ . Esse comportamento não é observado na oxidação em condições de mistura rica controlada pelo OH, que sendo mais reativo, teria ação mais efetiva na superfície dos aglomerados.

Yoshizawa (1993) observou que o  $O_2$  teria importante papel na oxidação da fuligem nas extremidades (*postflame*) da chama (regiões de contorno). Na região central da chama a oxidação seria regida, em especial, pelo OH. O autor propõe a fórmula semi-empírica de Nagle e Strickland – Constable, criada para obter a taxa de oxidação do carbono, para verificar a taxa de oxidação da fuligem devido ao  $O_2$ :

$$\frac{w}{12} = \frac{k_A p_{O_2} u}{1 + k_Z p_{O_2}} + k_B p_{O_2} (1 - u) \quad (2.7)$$

onde,

$$u = \frac{1}{1 + \frac{k_T}{k_B p_{O_2}}} \quad (2.8)$$

$$k_A = 20 \exp\left(\frac{-15100}{T}\right) \quad (2.9)$$

$$k_B = 4,46 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-7640}{T}\right) \quad (2.10)$$

$$k_T = 1,51 \times 10^5 \exp\left(\frac{-48800}{T}\right) \quad (2.11)$$

$$k_Z = 21,3 \exp\left(\frac{2060}{T}\right) \quad (2.12)$$

sendo  $w$ : taxa específica de oxidação em termos da área superficial [ $\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ];  $p_{\text{O}_2}$  :pressão parcial do oxigênio [atm],  $T$  é a temperatura[K], e  $k_a[\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}]$ ,  $k_b[\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}]$ ,  $k_t[\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}]$  e  $k_z[\text{atm}^{-1}]$  são constantes de reação. A função  $u$  é a região superficial mais reativa de uma estrutura de carbono.

Smooke *et al.* (1999) comentaram que em chamas difusas, as taxas de oxidação devido ao  $\text{O}_2$  seriam em torno de 5 a 10 vezes menores do que ocorreria na presença do radical OH. A oxidação pelo  $\text{O}_2$  ocorreria em duas regiões separadas da chama: na base da chama, próximo à base do queimador, o  $\text{O}_2$  seria arrastado e contribuiria para a oxidação da fuligem, mas as taxas de oxidação seriam baixas devido ao suprimento limitado de  $\text{O}_2$  neste processo; e nas extremidades (*postflame*) da chama. Novamente as taxas de oxidação seriam baixas já que, o radical OH teria consumido a maioria das partículas no centro da chama. O radical OH claramente seria a espécie oxidante dominante na chama.

#### **d. Aditivos Químicos**

Estudos recentes têm revelado que os efeitos de aditivos químicos na formação da fuligem em chamas podem ser bastante complexos, até mesmo quando o aditivo é um simples inerte. Os aditivos podem ter influência na formação da fuligem através de efeitos na concentração do combustível, na temperatura da chama, no tempo de residência da partícula de fuligem e no mecanismo químico; esta influência pode ocorrer na nucleação e crescimento das partículas de fuligem ou em estágios de oxidação destas. Esses efeitos são fortemente acoplados à maneira de introdução dos aditivos na chama, não somente indiretamente, através da diluição do combustível e, consequentemente, modificação do campo de temperatura e do tempo de residência da partícula, como também, diretamente, através da participação dos aditivos no mecanismo químico.

Glassman (1977) comentou que o efeito de diluentes inertes na formação de fuligem é coerente com a diminuição da pressão parcial dos reagentes precursores da fuligem, o que diminui sua formação.

A adição de amônia aumenta, segundo Haynes et al. (1982), a relação crítica de C/O necessária para dar início à formação de fuligem. A utilização de amônia não parece ser a mais adequada já que esta é um composto tóxico e de difícil controle.

Quanto ao H<sub>2</sub>S, o autor relata que ele inibe fortemente a formação da fuligem, reduzindo significativamente sua produção em chamas com grande tendência de formação de fuligem, como as aromáticas. Também o composto em questão não parece ser o mais adequado por motivos semelhantes a amônia.

No que diz respeito à adição de vapor de água (H<sub>2</sub>O) não foi detectada mudança na relação crítica de C/O, indicando não haver efeito na formação da fuligem. No entanto, Hall-Roberts et al. (2000) verificaram que a adição de H<sub>2</sub>O diminuiu a formação da fuligem. Os autores atribuíram este efeito ao aumento de radicais OH na chama (H + H<sub>2</sub>O  $\Rightarrow$  OH + H<sub>2</sub>), aumentando a oxidação da fuligem.

Segundo Glassman (1987), o aditivo SO<sub>3</sub> seria conhecido por suprimir a fuligem em chamas difusas e por aumentar a fuligem em chamas pré-misturadas. Nas chamas difusas, a diminuição seria explicada em termos da influência dos radicais H, formados durante a pirólise do combustível, que reagiriam com o SO<sub>3</sub> formando radicais OH ( H + SO<sub>3</sub>  $\Rightarrow$  OH + SO<sub>2</sub> ), que atacariam os precursores da fuligem. Em chamas pré-misturadas, o SO<sub>3</sub> reduziria a produção dos radicais H, diminuindo a produção de radicais OH e, por consequência, aumentando a produção da fuligem.

Haynes (1991) também tratou do assunto e comentou que os resultados da influência do SO<sub>3</sub> são conflitantes; enquanto Haynes et al. (1982) encontraram que o SO<sub>3</sub> em chamas pré-misturadas tem o mesmo comportamento de outros aditivos sulfonados, reduzindo a formação da fuligem. Outros autores, como Glassman, reportaram um efeito oposto, possivelmente pela dissociação do SO<sub>3</sub> em SO<sub>2</sub>, o que removeria os radicais H da chama (SO<sub>2</sub> + H + M  $\Rightarrow$  HSO<sub>2</sub> + M), reduzindo a formação de radicais OH e, assim, aumentando a produção de fuligem.

Segundo Mitchell e Miller (1989), aditivos facilmente ionizáveis, como Cs, K, Na e Ba, são taxados como inibidores efetivos da formação de fuligem. Sua ação tem sido explicada em termos

de reações íons-moléculas, onde os aditivos sofreriam ionização na chama e os íons formados neutralizariam os íons precursores da fuligem, inibindo sua formação. Outras pesquisas sugerem que estes aditivos alterariam as cargas elétricas das partículas menores de fuligem, o que inibiria o crescimento por aglomeração, devido à ação das forças de repulsão geradas entre as partículas de mesma carga, facilitando o ataque oxidativo nessas partículas.

Mitchell e Miller (1989) também comentaram que quando freon é adicionado em chamas difusas, aumenta drasticamente a quantidade de fuligem produzida. Já o SF<sub>6</sub> produz uma drástica diminuição da luminosidade da chama, indicando uma produção menor de fuligem do que um crescimento da oxidação. A adição de freon e SF<sub>6</sub> não se apresenta como adequada já que são compostos que possuem características danosas a atmosfera, como o aumento do efeito estufa e depleção da camada de ozônio.

Ainda Mitchell e Miller (1989) afirmaram que a adição de Mg em chamas difusas causaria um aumento dos elétrons livres, mas com pouco efeito na formação da fuligem. Essa constatação vai contra a validade da proposição de um mecanismo iônico de produção de fuligem, segundo a qual elétrons poderiam se recombinar com os íons precursores da fuligem encontrados na chama, reduzindo a formação da fuligem.

Haynes (1991) também comentou a adição de SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em chamas difusas e pré-misturadas. A influência de todos esses compostos gasosos, com possível exceção do SO<sub>3</sub>, seria a de decrescer a produção de fuligem em chamas pré-misturadas, sem afetar a taxa do crescimento superficial e o comportamento da coagulação.

Gülder e Snelling (1993) verificaram a influência do N<sub>2</sub> na formação da fuligem em chamas difusas. Os autores constataram que para baixos níveis de diluição com N<sub>2</sub> na chama houve redução na formação da fuligem.

Segundo Du *et al.* (1995), o efeito da adição de N<sub>2</sub> em chamas difusas seria devido à redução da concentração do combustível (diluição), bem como da temperatura, situações que diminuem a formação da fuligem.

Com referência ao comportamento da adição de H<sub>2</sub> em chamas pré-misturadas, Haynes *et al.* (1982) observaram que, o H<sub>2</sub> não apresentou influência na concentração de fuligem na chama, sendo que a adição de 3% H<sub>2</sub> não afetou significativamente a produção da fuligem.

Em 1988, Frenklach, ao propor o mecanismo de crescimento dos HPA, um dos possíveis precursores da fuligem, por reações de subtração de H e adição de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), considerou três regimes possíveis, nos quais o papel do H<sub>2</sub> variaria: (i) um regime de “alta temperatura”, onde o [H<sub>2</sub>] é maior ou comparável a [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]; (ii) um regime de “baixa temperatura”, onde [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] >> [H<sub>2</sub>], e (iii) um regime de “baixa temperatura”, onde [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] << [H<sub>2</sub>]. Este modelo forneceu que, para os regimes (i) e (iii), a taxa de crescimento varia com [H]/[H<sub>2</sub>], sendo que a dependência inversa em relação a [H<sub>2</sub>] é devida à reação reversa à de subtração de H:



onde MH denota uma molécula aromática contendo i cadeias aromáticas, e M denota um radical aromático. A adição de H<sub>2</sub> reduziria o crescimento dos HPA, mesmo com o aumento de temperatura decorrente da adição de H<sub>2</sub>.

Em estudos de pirólise do acetileno, Frenklach *et al.* (1988) verificaram que a adição de H<sub>2</sub> reduziu substancialmente a formação da fuligem, conforme efeito antecipado pelo seu modelo.

Du *et al.* (1995) comentaram que a consideração de supressão química da fuligem em chamas difusas devido à adição de H<sub>2</sub> ao combustível parece adequada, mas que este efeito também seria consequência da redução da diluição do combustível e da redução da concentração local de hidrocarbonetos.

A complexidade deste processo ainda requer um experimento adequado para verificação dos efeitos isoladamente. O estudo de como o H<sub>2</sub> influencia a formação de fuligem em chamas difusas com alimentação de combustível e ar em contracorrente permanece inconclusivo.

Zhang e Megaridis (1996) em estudo sobre a influência do composto Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (ferroceno) na formação de fuligem em chamas difusas de etileno/ar verificaram um aumento das taxas de

oxidação da fuligem, diminuindo sua concentração na chama. O fato foi atribuído ao efeito catalisador deste composto nas reações de oxidação da fuligem.

Também Kasper *et al.* (1999) relataram os efeitos da adição do composto  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  em chamas difusas de metano, que levou a um surgimento precoce das partículas de fuligem. Partículas de óxido de ferro formadas no processo teriam servido como fonte de área superficial para o crescimento da fuligem. Os autores também relataram que em chamas difusas de acetileno, a adição de  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  também formaria óxidos de ferro, que são incorporados às partículas de fuligem, e agem como catalisadores da oxidação da fuligem no topo da chama.

McEnally e Pfefferle (1998) verificaram em trabalho com chama difusa de metano/ar que, a adição de hidrocarbonetos C3 aumentou a produção de fuligem nessas chamas. O aumento da produção foi atribuído a influência no mecanismo químico de formação da fuligem. No mesmo trabalho, verificou-se que a adição de hidrocarbonetos C4 aumentou igualmente a produção da fuligem. O aumento foi atribuído à conversão dos aditivos em precursores da fuligem com cadeias aromáticas, sendo descartados os efeitos eventuais da adição na temperatura de chama e na concentração de átomos de hidrogênio.

Wey (1994) utilizou várias misturas oxidantes em trabalho sobre a formação da fuligem em chamas difusas. Para uma mistura de  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  (sendo o percentual de  $\text{O}_2$  na mistura no valor de 28%), verificou que a adição de  $\text{CO}_2$  reduziu drasticamente a formação da fuligem nas chamas. O autor sugeriu que o efeito da temperatura poderia ter o maior papel nesta redução.

Wu, J. *et al.* (2006) avaliaram a influência da adição de etanol na redução de fuligem em chamas pré-misturadas de etileno-ar. Os autores verificaram a redução da formação da fuligem com a adição, em especial, pela redução dos HPA, possíveis precursores da partícula de fuligem. O estudo faz parte do esforço do governo americano em reduzir as emissões e particulado de aeronaves militares.

Leylegian, J.C. (2008) estudou os efeitos da adição do clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) na formação da fuligem em chamas de metano-ar e etileno-ar. Experimentos mostraram um crescimento na formação da fuligem nos dois tipos de chama, com um maior efeito nas chamas de etileno-ar.

O leitor pode consultar as revisões de Kennedy, I.M. (1997), Haynes, B.S., Wagner, H.Gg. (1981) sobre a formação da fuligem e modelos de formação para o melhor entendimento deste tema. Nestas revisões são apresentadas informações elucidativas acerca do assunto. Todavia, as revisões encontradas para o assunto são bastante antigas. É importante que novas revisões acerca do assunto sejam elaboradas.

## **2.2. Formação e Controle de NO<sub>x</sub>**

### **2.2.1. Introdução e Aspectos de Formação**

A ênfase dada aos aspectos do impacto ambiental causado pelos processos de combustão e o desenvolvimento de novas estratégias na produção de energia sugerem que o extensivo uso de combustíveis fósseis e carvão mineral para geração de potência irá necessitar o desenvolvimento de novas tecnologias de alta eficiência e com menor agressão ao meio ambiente. O impacto ambiental das emissões de óxidos de nitrogênio e enxofre é a maior causa desta temática. Óxidos de enxofre são a maior contribuição para a chuva ácida. No caso dos óxidos de nitrogênio, estes contribuem para a chuva ácida e para a formação de *smog* fotoquímico em áreas urbanas, sendo o N<sub>2</sub>O implicando indiretamente, junto com outras substâncias, na depleção da camada de ozônio. As emissões de óxido de nitrogênio provenientes da combustão do carvão são derivadas do próprio carvão e do nitrogênio do ar usado nos processos de combustão. O nitrogênio pode ser convertido em NO, N<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub>.

Segundo Makansi (1988), os compostos NO<sub>x</sub> compreendem:

- \* N<sub>2</sub>O (óxido nitroso): é estável, permanecendo na atmosfera durante vários anos, sendo um dos responsáveis pela depleção da camada de ozônio. É também um gás estufa.
- \* NO (óxido nítrico): na troposfera, converte-se rapidamente em NO<sub>2</sub> através da reação com o ozônio.
- \* NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrogênio): é oxidado a NO<sub>3</sub> e convertido em HNO<sub>3</sub>, contribuindo para a chuva ácida. Também participa na formação do ozônio troposférico.

Um maior compreensão da conversão do nitrogênio em NO, N<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub> permitirá identificar a máxima produção de NO<sub>x</sub> e as variações nas emissões poderão ser relacionadas com as propriedades do carvão. As emissões de óxidos de nitrogênio são minimizadas pelo controle do processo de combustão e identificação do carvão mais adequado para baixas emissões.

Segundo Thomas (1997) o controle de emissões de NO<sub>x</sub> pela modificação do processo de combustão, tem vantagens como melhores características de manutenção, não uso de compostos químicos tóxicos e a provável não utilização de processos para tratamento de gases da combustão. Entretanto, baixos níveis de emissão de NO<sub>x</sub> não podem ser obtidos pela modificação do ambiente da combustão.

A formação de óxidos de nitrogênio em sistemas de combustão de carvão mineral é derivada da presença de nitrogênio no carvão e do nitrogênio no ar usado nos processos de combustão. A formação de NOx se dá pelas seguintes fontes:

- (1) Mecanismo de Zeldovich (NOx térmico) – se dá pela fixação do nitrogênio atmosférico na chama.
- (2) Mecanismo de NOx rápido: se dá pela formação de NOx a partir da reação do N<sub>2</sub> com radicais derivados de hidrocarbonetos, formados no início da chama.
- (3) Oxidação do nitrogênio do combustível (NOx combustível).

A formação de NOx térmico é altamente dependente da temperatura e o oposto ocorre para o NOx combustível. A fonte de NOx derivada do nitrogênio do ar pode dessa forma ser minimizada pela diminuição da temperatura de chama e diminuição da quantidade de oxigênio disponível nos sistemas de combustão. Durante a combustão de carvão, por exemplo, o nitrogênio do carvão é dividido em matéria volátil e nitrogênio do *char* (componente sólida do carvão), e esta divisão é dependente da temperatura. A conversão de espécies de nitrogênio volátil para NOx é extremamente dependente da concentração inicial de oxigênio na região de desvolatização, e isso é usado para minimizar a conversão do nitrogênio combustível em NOx.

Carvalho Jr. e Lacava (2003) descreve o processo de formação do NOx térmico como o mais importante nas reações de combustão da seguinte forma:

“O ataque de O sobre o N<sub>2</sub> inicia o mecanismo reacional conhecido como mecanismo de Zeldovich ou NO término, apresentado pelas reações (4,5), (4,6) e (4,7);



A contribuição da reação (4,7), em geral, é muito pequena, pelo fato de ambas as espécies serem radicais, estando, portanto, em baixas concentrações. No entanto, para sistemas ricos, tal reação pode ser importante e deve ser considerada (Glassman, 1996). Zeldovich *et al.* (1947) concluíram que a taxa de reação da reação (4,5), que inicia o mecanismo, é muito mais lenta que a taxa das reações de combustão; sendo assim, a maior parte de NO térmico é formada na região de pós-chama. Como por exemplo, a Figura 19 compara a evolução da formação do NO em relação ao CO e CO<sub>2</sub> para combustão estequiométrica do metano (CH<sub>4</sub>) com ar. Nota-se que o CO e o CO<sub>2</sub> atingem as sua concentrações de equilíbrio muito antes do que NO. Dessa forma, é possível desacoplar o mecanismo, e a taxa de formação do NO térmico pode ser estimada pela equação (4,8), derivada da aproximação de regime permanente para o N e assumindo que a concentração de O pode ser calculada pela consideração de equilíbrio O  $\rightleftharpoons$  ½ O<sub>2</sub> (Glarborg, 1993):

$$\frac{d[NO]}{dt} = 1,3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{67.650}{T}\right) [O_2]^{1/2} \cdot [N_2], \quad (4,8)$$

Onde o t é o tempo, as concentrações de NO, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> estão em moles.cm<sup>3</sup> e a temperatura em K. a integração dessa equação promove uma boa aproximação da formatação do NO térmico sob condições de combustão com excesso de ar, alta temperatura e baixa concentração relativa de NO. Analisando a equação (4,8), é possível concluir que a formatação de NO é extremamente dependente da temperatura e, em menor importância das concentrações O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Dessa forma, fica evidente que a melhor maneira de controlar a formação do NO térmico é evitar os picos de temperatura. A importância da temperatura elevada para formação de NO, acima de 1500 °C, decorre do fato de a reação (4,5), que inicia o mecanismo de Zeldovich, possuir elevada energia de ativação, 75 kcal.mol<sup>-1</sup>.

## A taxa de formação de NO<sub>x</sub> Térmico

Conforme discutido anteriormente, os mecanismos de reação que levam a formação do NO<sub>x</sub> térmico são atualmente bem conhecidos e foram primeiramente descritos por Zeldovich. As concentrações de equilíbrio de NO<sub>x</sub> térmico podem ser previstas por (Severyanin, 1982);

$$[NO]_{térmico, eq.} = 4,6 \sqrt{[O_2][N_2]} \exp\left(-\frac{10.860}{T}\right), \quad (4,15)$$

onde o símbolo [ ] denota fração molar e T é a temperatura, expressa em K. No caso de combustores que queimam combustíveis sem nitrogênio em sua composição elementar, considerações de equilíbrio não fornecem dados confiáveis, pois a formação de NO pode ser bastante lenta. Para utilizar a equação (4.15), é necessário que haja uma aproximação ao equilíbrio dentro do tempo em que o gás permanece em pico de temperatura.”

Limites de emissão de NO<sub>x</sub> em vários países europeus, bem como no Japão, foram elaborados antes do que nos EUA. Esses países têm uma grande experiência em processos de controle de NO<sub>x</sub> (Makansi, 1988). Nos EUA, há várias agências que, como a EPA, limitam as concentrações máximas de poluentes que podem ser emitidas na atmosfera.

Instalações montadas em áreas com um padrão de qualidade de ar inferior ao permitido por agências americanas devem utilizar tecnologias que possibilitem a menor emissão de poluentes, independente do custo (Schorr, 1992).

O objetivo em processos de controle de NO<sub>x</sub> não é apenas reduzir a emissão, mas manter também o desempenho e segurança do processo de combustão.

Ainda segundo Makansi (1988), a formação de NO<sub>x</sub> em qualquer processo de combustão tem duas componentes principais:

- 1) “*thermal*” NO<sub>x</sub>
- 2) “*fuel*” NO<sub>x</sub>

A contribuição de cada um depende principalmente de:

- \* porcentagem de nitrogênio no combustível
- \* temperatura da combustão
- \* excesso de ar

O “*thermal*” NO<sub>x</sub> se dá pela fixação do nitrogênio atmosférico na chama. A seqüência de reações químicas para a sua formação é chamada de mecanismo de Zeldovich, que mostrou que a taxa de geração de “*thermal*” NO<sub>x</sub> é uma função exponencial da temperatura de chama, mas é também uma função linear do tempo que os gases permanecem na chama. Portanto, a temperatura e o tempo de residência são as principais variáveis que controlam a emissão de NO<sub>x</sub> (Schorr, 1992). Essa é a razão pela qual a emissão de NO<sub>x</sub> para o óleo é maior do que para o gás natural, em virtude da maior temperatura adiabática de chama do óleo.

Já o “*fuel*” NO<sub>x</sub> se dá pela conversão das ligações de nitrogênio presente no combustível, sendo dependente da relação ar/combustível, tempo de residência na região de chama e temperatura máxima de chama. O gás natural tem uma fração muito pequena (ou nula) de NO<sub>x</sub> emitido através desse processo de formação.

A emissão de NO<sub>x</sub> é maior para a mistura estequiométrica, onde a temperatura de chama é teoricamente maior. A solução seria operar com misturas muito pobres ou muito ricas, já que as temperaturas de chama seriam bem menores. Entretanto, conforme pode se observar pela Figura 2.2, isto levaria a um aumento das emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não-queimados. O que os métodos de emissão de NO<sub>x</sub> (principalmente os que utilizam controle através da combustão) buscam é minimizar a formação de NO<sub>x</sub> através do abaixamento da temperatura de chama, sem contudo aumentar acentuadamente a emissão de outros poluentes.

Na Figura 2.3, podemos observar o comportamento da emissão de NO<sub>x</sub> em função da temperatura de chama. A unidade de emissão de NO<sub>x</sub> apresentada no gráfico refere-se a partes por milhão por volume dos gases de exaustão a seco, corrigidos para a temperatura e pressão padrão (*ppmvd* = *parts per million by volume of dry exhaust gas corrected*).

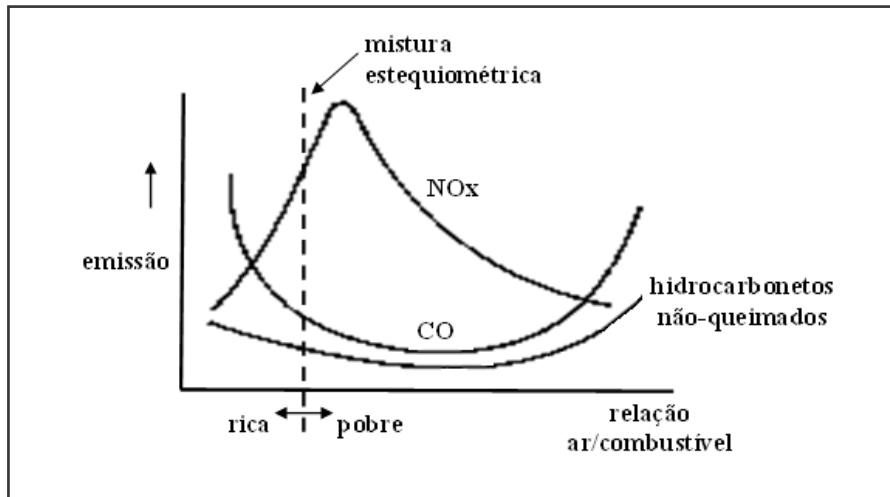


Figura 2.2: Diagrama de formação de  $\text{NO}_x$ , CO e HC não queimados em função da relação ar-combustível (Fonte: Cohen, 1996).

Lacava *et al.* (2000) estudaram a influência do número de *swirl* (ou de rotação) na formação de  $\text{NO}_x$  em uma fornalha queimando diesel. Foi constatado uma redução na formação de  $\text{NO}_x$  com o aumento do número de *swirl* (razão entre a componente axial do fluxo da quantidade de movimento angular e a componente axial do fluxo da quantidade de movimento linear). Todavia, esta redução ocasionou também uma maior formação de CO.

Também Mafra (2000) estudaram a influência do número de *swirl* na formação de  $\text{NO}_x$ . Os resultados da avaliação experimental permitiram concluir que para um número de rotação menos intenso as flutuações e temperaturas são maiores, o que causou uma maior formação de  $\text{NO}_x$ . Estes dois trabalhos permitem identificar uma necessidade de maiores estudos sobre a influência do número de *swirl* na formação de  $\text{NO}_x$ , já que os resultados foram ambíguos.

Barlow (2001) constatou boa fidelidade entre os resultados encontrados em uma simulação numérica da influência da relação C/A (combustível/ar) na formação de  $\text{NO}_x$  e experimentos em chamas parcialmente pré-misturadas de metano/ar envolvendo chamas ricas, até a condição de C/A = 3,17, quando feita a consideração da chama como um meio unicamente emissor de radiação. Os estudos evidenciaram que esta consideração não se mostrou apropriada para a condição de C/A = 1,80.

Zhu et al. (2002) trabalharam para completar o detalhamento dos cálculos químicos de Barlow, sendo estudada a relação ainda não explorada, C/A = 1,80. Nesta relação, foram incluídos os efeitos da emissão e absorção da radiação térmica na estrutura da chama. Os mesmos constataram que um estudo numérico da estrutura da chama baseada na relação de C/A acoplado aos efeitos de emissão e absorção trouxe resultados coerentes com os encontrados experimentalmente exceto para o NO. Isso foi explicado com base na perda de calor por radiação, sendo concluído que o detalhamento do mecanismo químico da formação de NO em chamas deve estar acoplado a perda de calor por radiação.

## 2.2.2. Métodos de controle de emissão de $\text{NO}_x$

Segundo Staudt (1993) há duas maneiras de se controlar a emissão de  $\text{NO}_x$  :

- \* controle da combustão
- \* métodos de tratamento dos gases de exaustão

Os métodos de controle da emissão de  $\text{NO}_x$  na combustão baseiam-se na redução da temperatura de chama para reduzir a formação de  $\text{NO}_x$ , bem como limitar a disponibilidade de oxigênio.

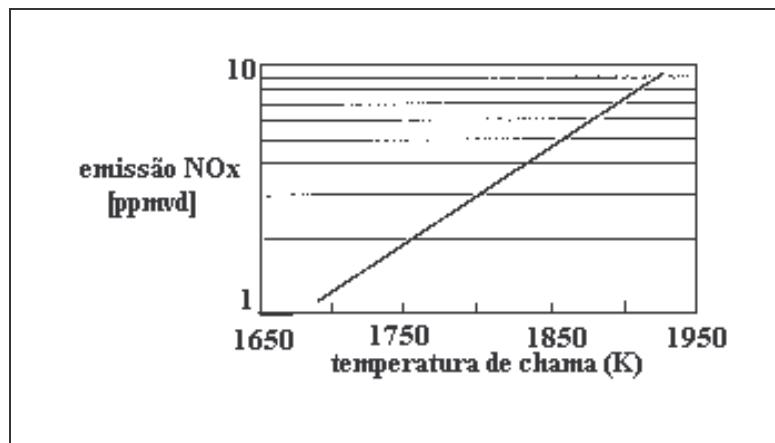


Figura 2.3: Diagrama de formação de  $\text{NO}_x$  em função da temperatura da chama (Fonte: Cohen, 1996).

Um esquema simplificado (Figura 2.4) de reações de formação e redução dos óxidos de nitrogênio na combustão do carvão é apresentado abaixo:

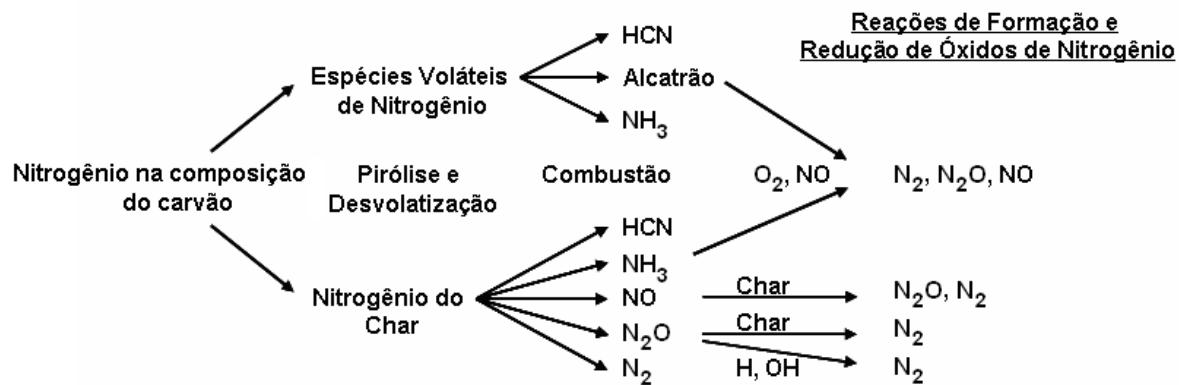


Figura 2.4: Esquema Simplificado de Reações e Redução de NO<sub>x</sub> (Fonte: Thomas, 1997).

Os principais métodos de controle da combustão são:

- 1) Baixo excesso de ar (*Low Excess Air*).
- 2) Queimadores de Baixo NO<sub>x</sub> (*Low Nox Burners*).
- 3) Recirculação dos gases de exaustão.
- 4) Ar por estágios (*Air Staged*).
- 5) Combustível por estágios (*Fuel Staged*).
- 6) Injeção de água/vapor.

Os métodos de tratamento dos gases de exaustão visam reduzir a quantidade de NO<sub>x</sub> presente nos gases depois da combustão.

Os métodos de tratamento dos gases de exaustão podem ser de dois tipos:

- 1) SNCR (*Selective Non-Catalytic Reduction - Redução não Catalítica Seletiva*).
- 2) SCR (*Selective Catalytic Reduction - Redução Catalítica Seletiva*).

Dependendo do combustível empregado e da fornalha (caldeira) utilizado, o controle de emissão de NO<sub>x</sub> pode acarretar as seguintes modificações:

- \* aumento na emissão de CO, hidrocarbonetos não-queimados e material particulado
- \* diminuição da eficiência da combustão
- \* operação instável ou insegura
- \* aumento da corrosão de partes do equipamento

A seguir segue-se uma descrição mais detalhada de cada um desses processos.

#### Baixo Excesso de Ar (*Low Excess Air*)

É uma operação comum a todos os processos de controle de NO<sub>x</sub> via combustão. Consiste em limitar a disponibilidade de oxigênio para a formação de NO, sujeito entretanto às restrições de estabilidade da chama e emissão de CO, pois se a mistura se tornar muito rica, aumenta a emissão de CO. Em geral, possibilita uma redução de 15 a 20% na emissão de NO<sub>x</sub> (Staudt, 1993).

#### Queimadores de Baixo NO<sub>x</sub> (*Low NO<sub>x</sub> Burners*)

Esses queimadores constituem-se a categoria mais importante no controle de formação de NO<sub>x</sub> para as caldeiras a carvão mineral. Nestes é modificado a introdução de ar e de combustível (através da combustão por estágios), procurando diminuir a taxa de mistura, reduzir a disponibilidade de O<sub>2</sub> na zona crítica de formação de NO<sub>x</sub>, e/ou reduzir a quantidade de combustível queimado a temperaturas de chama muito altas. O nível de redução na emissão de NO<sub>x</sub> é cerca de 50% (Makansi, 1988).

#### Conceitos e dados preliminares

A geração de NO<sub>x</sub> proveniente da combustão de carvão pulverizado consiste na formação de NO<sub>x</sub> na zona de matéria volátil da combustão e da formação de NO<sub>x</sub> na zona de combustão do *char* (combustível desprovido de materiais voláteis) (Y. Takahashi, 1981). Estas duas zonas de combustão podem ser vistas na Figura 2.5.

Segundo Takahashi (1981) a formação de  $\text{NO}_x$  na zona de combustão primária decresce com o aumento da temperatura dos gases. Isto pode ser verificado desde que a desvolatização de hidrocarbonetos e nitrogênio orgânico do carvão seja feita numa região com ar deficiente na zona primária da combustão; aumentando a temperatura dos gases, a taxa de ar relativo na zona de combustão decresce e assim a formação de  $\text{NO}_x$  também decresce.

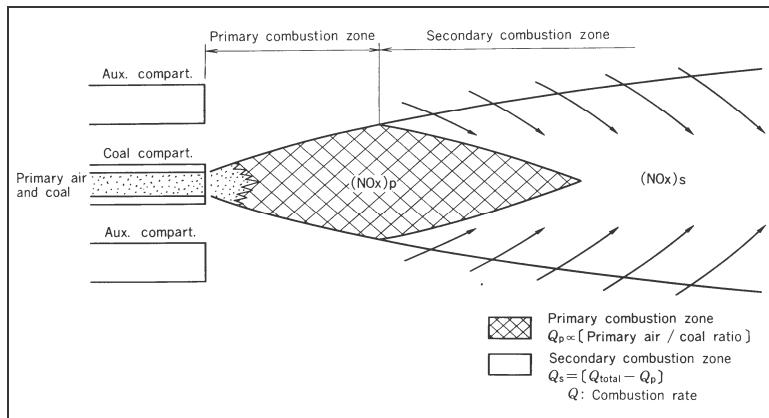


Figura 2.5: Zonas de formação de  $\text{NO}_x$  na queima de carvão (Fonte: Takahashi, 1981).

Também Takahashi (1981) comenta que a formação de  $\text{NO}_x$  na zona de combustão do *char* decresce quando a temperatura diminui. Isso sugere que as reações de redução de  $\text{NO}_x$  causadas pelo  $\text{NH}_3$  e hidrocarbonetos têm importância nessa região; os gases não-queimados e outros compostos orgânicos de nitrogênio como o HCN vindos da primeira zona de combustão são insuflados dentro da segunda zona, e nesta encontram níveis ótimos de temperatura para a ação redutora onde estes tornam-se bastante efetivos (por exemplo, a ação redutora do  $\text{NH}_3$  é mais ativa em torno de  $800^\circ\text{C}$  e torna-se menos ativa com o aumento da temperatura além desses níveis). Esta tecnologia foi patenteada por Takahashi, Y. e Yamamoto, H. (1976) nos Estados Unidos sob a patente com nº 3.976.420.

Observa-se que combustíveis deverão permanecer na zona de combustão de matéria volátil durante um tempo de residência longo submetido a altas temperaturas necessárias ao processo; o processo de combustão deverá ser completado na zona de combustão do *char* submetido a baixos níveis de temperatura necessários, a fim de obter combustão do carvão pulverizado com baixos níveis de  $\text{NO}_x$  (Takahashi, 1981).

D.W. Pershing et al. (apud Takahashi, 1981), concluiu a partir de testes de pequenas combustões em fornalha usando gás sintético argônio / oxigênio e ar que :

- 80 a 90% da geração de  $\text{NO}_x$  na combustão do carvão mineral pulverizado é  $\text{NO}_x$  combustível.
- Introduzindo ou recirculando gás combustível dentro da fornalha tem se obtido um pequeno efeito de redução de  $\text{NO}_x$ , enquanto excesso de oxigênio tem um efeito favorável.
- $\text{NO}_x$  combustível não pode ser considerado como o único conteúdo de nitrogênio no carvão mineral.

S. A. Johnson et al. (apud Takahashi, 1981), verificaram no estudo dos dois estágios da combustão do carvão mineral pulverizado que, a quantidade de  $\text{NO}_x$  decresce de acordo com a temperatura de chama na zona secundária de combustão (zona de combustão do *char*) e o ótimo ponto estequiométrico da relação de ar na zona primária da combustão é 0,70 a 0,80.

D. W. Pershing et al. (apud Takahashi, 1981) também avaliou em seu estudo que a faixa de conversão do nitrogênio orgânico do carvão em  $\text{NO}_x$  é em torno de 28% com uma relação de ar de 1,15 e que o nitrogênio orgânico do *char* para  $\text{NO}_x$  é de 12 a 16% com a mesma relação de ar, mas é de difícil redução.

Resumidamente, os mais importantes fatores que governam a emissão de  $\text{NO}_x$  na combustão do carvão mineral são :

- Quantidade de matéria volátil na zona de ignição.
- Distribuição de concentração do oxigênio na zona de combustão da matéria volátil e na zona de combustão do *char*.

- Tempo de residência individual em cada zona de combustão desde a zona de ignição a zona de combustão do *char*.

### Princípio de Funcionamento e Características

A queima do combustível é dada em duas faixas distintas de mistura (mistura rica e pobre) entre o combustível e ar admitidas através de diferentes bocais no equipamento, sendo queimadas separadamente obtendo níveis de emissão de  $\text{NO}_x$  menores neste tipo de equipamentos. Este fato se dá devido ao comportamento de formação de  $\text{NO}_x$  que varia de acordo com a relação de ar/combustível. (Takahashi, 1981).

Por isso, o fornecimento da mistura ar/carvão para o queimador com relação primária de ar/carvão  $C_0$  (2 a 3 kg/kg carvão para casos comuns) é dividido dentro de duas faixas de diferentes relações,  $C_1$  para carvão de mistura rica e  $C_2$  para carvão de mistura pobre, para ser queimado em separado. O valor de  $\text{NO}_x$  que o queimador produzirá é conhecido como  $(\text{NO}_x)_{\text{PM}}$  sendo próximo ao valor médio entre  $(\text{NO}_x)_{C_1}$  e  $(\text{NO}_x)_{C_2}$ , o qual obviamente ficará menor que o  $(\text{NO}_x)_{C_0}$  que é o valor de  $\text{NO}_x$  obtido no caso de mistura de ar/carvão inteira com a relação  $C_0$  sendo queimada sem divisão (Figura 2.6).

Se o carvão é queimado na mistura rica (carvão rico a  $C_1$ ) ou na mistura pobre (carvão pobre a  $C_2$ ), o valor de  $\text{NO}_x$  seria suficientemente baixo como mostrado na figura. No entanto, a combustão com mistura rica, somente causa um alto percentual de carbono não queimado na quantidade de cinzas circulante no processo, mesmo possuindo um processo de combustão estável. Em contra partida, a combustão com mistura pobre causa um processo de queima instável com um percentual de carbono não queimado baixo na quantidade de cinzas circulante no processo. Assim, somente com a combinação entre a mistura rica e pobre de ar/carvão pode-se gerar um processo de combustão com ignição estável, com baixa emissão de  $\text{NO}_x$  e com redução de carbono não queimado nas cinzas circulantes do processo (Takahashi, 1981).

Juntamente com a admissão destas misturas de combustível, é injetada diretamente na fornalha uma certa quantidade de ar conhecida como OFA (*over-fire air*) que é importante para garantir o excesso de ar na zona de combustão do *char*, reduzindo a temperatura de chama, tendo efeito favorável na redução da formação de  $\text{NO}_x$ . Também são admitidos na fornalha gases residuais da combustão, conhecidos como SGR (*recirculated gas injected*) onde, a depender das características do carvão queimado, os valores de formação de  $\text{NO}_x$  podem sofrer redução considerável. A aplicação desta tecnologia ainda se resume para o carvão mineral.

A admissão do SGR reduz a concentração de oxigênio na combustão e, por conseguinte, se obtém redução na temperatura de chama, diminuindo a geração de  $\text{NO}_x$ . Efeito semelhante ocorre com a admissão do OFA já que, quando o nível de excesso de ar é aumentado o pico da temperatura de chama é diminuído ocasionando redução na formação de  $\text{NO}_x$  (Nutcher, 1992).

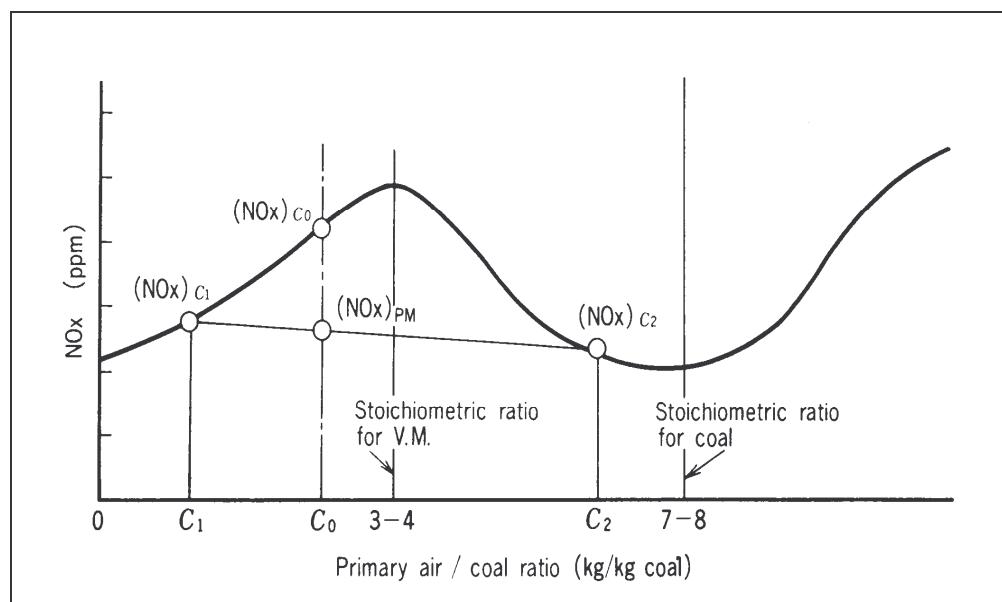


Figura 2.6: Formação de  $\text{NO}_x$  na queima escalonada no Low  $\text{NO}_x$  Burners (Fonte: Mitsubishi Heavy Industries Ltd.).

Em resumo, as características principais deste processo são:

- Utilização de combustível pulverizado numa primeira zona de combustão que é a zona de combustão de material volátil, na qual o combustível deverá ser rapidamente queimado sob uma condição de alta temperatura e adequado tempo de permanência.
- Mistura ar/combustível no equipamento deve ser dividida dentro de duas faixas, a de mistura rica e mistura pobre, e serem queimadas separadamente, admitidas em diferentes bocais de um mesmo equipamento. O formato esquemático deste equipamento é visto na Figura 2.7.
- Com o exposto acima, carvão pulverizado pode ser queimado com bons níveis de estabilidade e eficiência (baixos níveis de fuligem) com baixos níveis de emissão de  $\text{NO}_x$ .

Os equipamentos atualmente utilizados nas instalações industriais podem sofrer intervenções para adaptação e adequação (*Retrofit*) com referência a diminuição da emissão de  $\text{NO}_x$ .

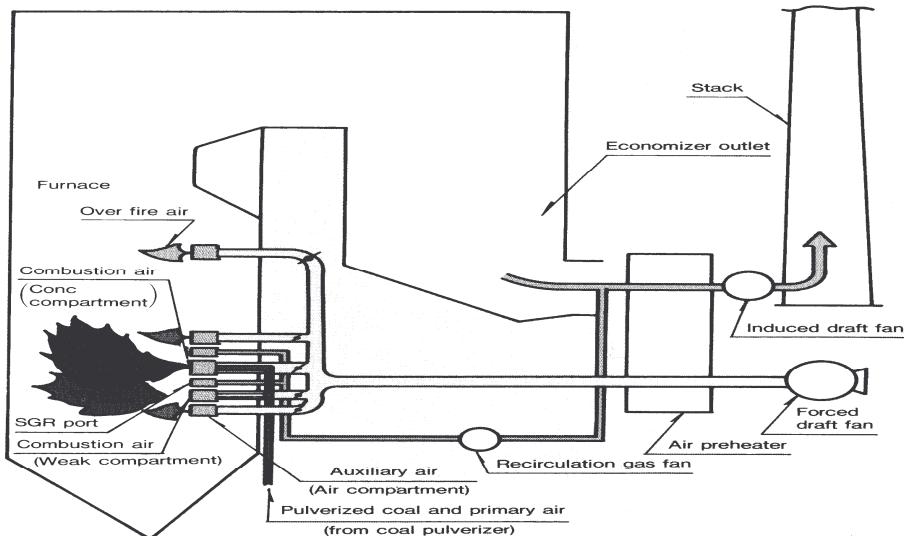


Figura 2.7: Low  $\text{NO}_x$  Burners (Fonte: Mitsubishi Heavy Industries Ltd.).

Todavia, serão necessárias avaliações minuciosas para verificar a real possibilidade desta mudança. Em muitas caldeiras antigas não há espaço para a instalação de queimadores com baixa

emissão de NO<sub>x</sub> (*Low NO<sub>x</sub> Burners*), seja pela própria falta de espaço físico, ou pelo fato desses queimadores possuírem chamas longas (Staudt, 1993).

O método de *Low NO<sub>x</sub> PM Burner* pode ser usado por equipamentos que utilizam combustíveis gasosos e líquidos possuindo princípios semelhantes ao explanado acima, sofrendo apenas algumas mudanças na relação de ar/combustível e algumas modificações nos equipamentos. Todavia, a maior aplicabilidade é para equipamentos que queimam carvão mineral.

Também na linha de controle de NO<sub>x</sub> em fornalhas, Okazaki *et al.* (1998) apresentaram na patente americana nº 5.764.535 um sistema de controle para fornalhas que queimam carvão pulverizado. Através da divisão da fornalha em seções, os autores afirmaram conseguir estimar a transferência de calor por radiação nestas seções, e com isso, um melhor controle do processo seria conseguido, identificando os perfis de temperatura nas seções, permitindo com isso, uma redução de NO<sub>x</sub>, já que os níveis de temperatura da chama podem ser estimados e controlados com a admissão de ar e combustível na fornalha, controlando o calor disponível, e, os níveis de temperatura.

#### Aspectos Comparativos com Sistemas Convencionais

A geometria do equipamento *Low NO<sub>x</sub> PM Burner*, com a injeção de misturas ricas e pobres de ar/combustível e injeção de gás recirculado diretamente na câmara de combustão melhoram a eficiência do processo, garantindo a diminuição na formação do NO<sub>x</sub> (em torno de 50%). Economicamente esta melhor queima garante um melhor aproveitamento do combustível e consequentemente uma relação mais favorável de custo benefício ao processo.

Na Figura 2.8 tem-se uma comparação entre a formação de NO<sub>x</sub> em sistemas convencionais e nos queimadores de baixo NO<sub>x</sub>.

Segundo Staudt, os problemas desses queimadores são:

- \* aumenta a quantidade de carbono nas cinzas.
- \* aumenta a emissão de CO.
- \* aumenta a corrosão.

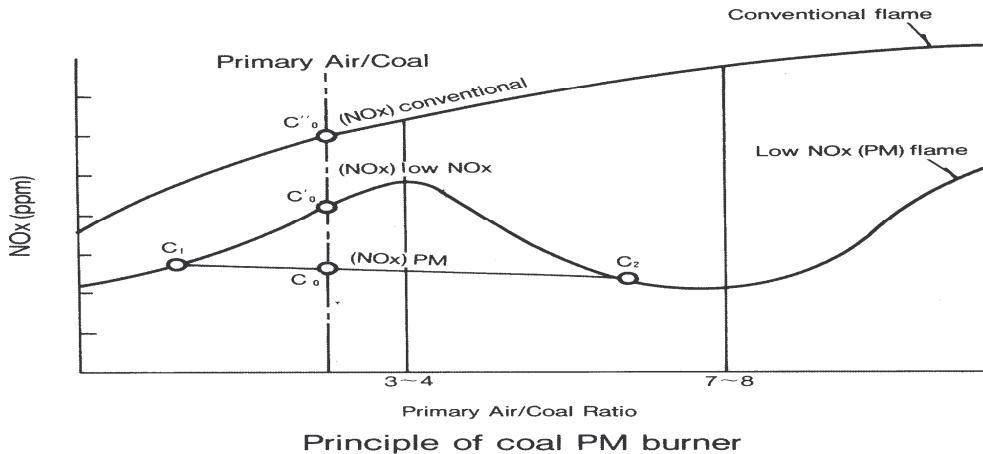


Figura 2.8: *Low NO<sub>x</sub> Burners* (Fonte: Mitsubishi Heavy Industries Ltd.).

Recirculação dos gases de exaustão

A Figura 2.9 ilustra o método.

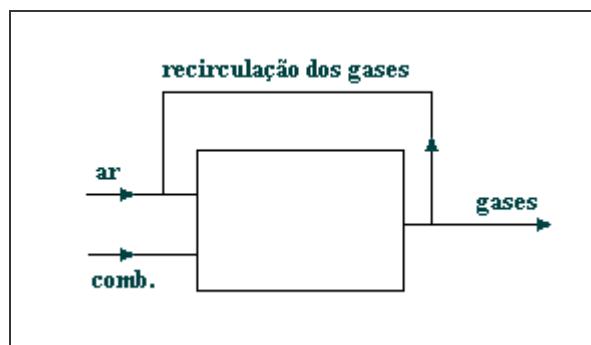


Figura 2.9: Sistema de Recirculação de Gases (Fonte: De Michele, 1992).

Ao se realizar a recirculação, abaixa-se a pressão parcial do oxigênio, diminuindo-se a taxa de combustão, aumentando-se a concentração de gases inertes, o que provoca uma redução na

temperatura de chama. Essa técnica permite grandes resultados quando a maioria do  $\text{NO}_x$  é de origem térmica (“*thermal*”) (De Michele, 1992).

Esse método permite uma redução de 20 a 30% na emissão de  $\text{NO}_x$  (Makansi, 1988).

#### Ar em Estágios (*Air Staged - Overfire Air*)

A Figura 2.10 ilustra esse método.

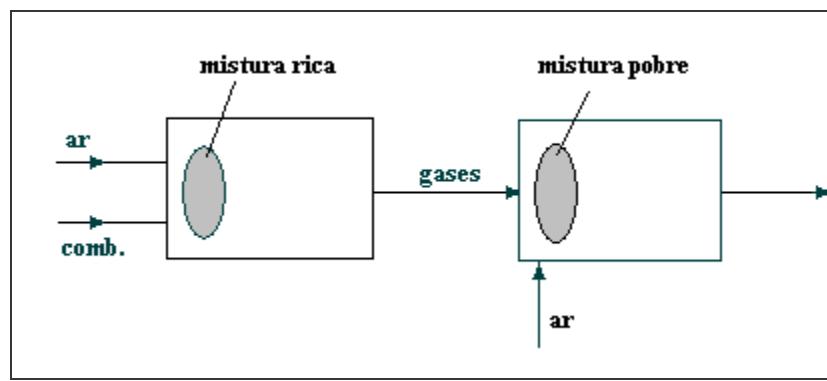


Figura 2.10: Sistema de Air Staged (Fonte: De Michele, 1992).

Consiste em se atrasar a mistura ar/combustível, criando condições para se minimizar a formação de  $\text{NO}_x$ . A primeira zona de combustão (zona redutora) produzirá hidrocarbonetos fragmentados que irão participar de reações de destruição de  $\text{NO}_x$  (seja ele de origem “*thermal* ou *fuel*”) (De Michele, 1992). A introdução adicional de ar é para a combustão do combustível remanescente.

Um dos problemas desse método é a estabilidade da chama (Staudt, 1993). Segundo Makansi, esse método possibilita uma redução de 15 a 30%.

É interessante observar que a primeira zona de combustão (mistura rica) deve ser rica a ponto de permitir a formação dos radicais de hidrocarbonetos que participam nas reações de  $\text{NO}_x$ , mas não tão rica a ponto de aumentar a emissão de CO.

#### Combustão por estágios (*Fuel Staged – reburning*)

Uma ilustração desse método encontra-se na Figura 2.11.

Esse processo desloca de 10 a 20% do combustível total para criar uma segunda zona de combustão. O  $\text{NO}_x$  formado na zona primária é convertido em  $\text{N}_2$  na zona secundária. Essa transformação de  $\text{NO}_x$  em  $\text{N}_2$  na zona secundária é favorecida pela formação de radicais hidrocarbonetos na segunda zona (razão pela qual temos que ter uma mistura rica nessa zona).

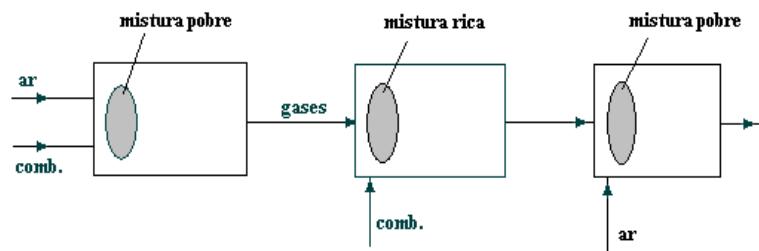


Figura 2.11: Sistema de Combustão por Estágios (Fonte: De Michele, 1992).

Segundo De Michele, esse método permite uma redução de até 65% na emissão de  $\text{NO}_x$ .

Quando esse método é combinado com os queimadores de baixo  $\text{NO}_x$  (*Low  $\text{NO}_x$  Burners*), consegue-se uma redução de 75 a 90% na emissão de  $\text{NO}_x$ , colocando-se no mesmo patamar dos métodos SCR/SNCR discutidos posteriormente (Makansi, 1988).

Injeção de água/vapor

Está tradicionalmente associada à minimização de emissão de  $\text{NO}_x$  em turbinas a gás.

Os poluentes emitidos pelas turbinas a gás são:

- \_  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$
- \_  $\text{CO}$  (monóxido de carbono)
- \_ hidrocarbonetos não-queimados
- \_ óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ )
- \_ material particulado

Quando se queima gás natural (combustível geralmente utilizado em turbinas a gás), as emissões de  $\text{SO}_2$ , hidrocarbonetos não-queimados e material particulado são consideradas desprezíveis. Portanto, tendo como combustível o gás natural, apenas as emissões de  $\text{NO}_x$  e  $\text{CO}$  são consideradas significantes.

A emissão de  $\text{NO}_x$  cai à medida que a temperatura de chama diminui devido à dependência exponencial da temperatura de acordo com o mecanismo de Zeldovich. Portanto, a introdução de uma pequena quantidade de diluente na câmara de combustão provocará o decréscimo da taxa de produção do  $\text{NO}_x$  de origem térmica. Essa é a razão pela qual se injeta água ou vapor na câmara (Schorr, 1992).

A maioria das experiências para controle de emissão de  $\text{NO}_x$  em turbinas a gás se deu com a injeção de água/vapor na zona de combustão, que funcionam como um sorvedouro de calor, abaixando a temperatura de combustão.

Entretanto, a maioria dos fabricantes de turbinas a gás projetou essas máquinas com altas temperaturas de combustão, buscando melhorar a eficiência. Porém, altas temperaturas de combustão produzem mais  $\text{NO}_x$ .

Aumentando-se a taxa de injeção de água/vapor diminui-se a eficiência termodinâmica dos processos de combustão. Além disso, a injeção aumenta o desgaste das partes internas da máquina, aumentando também a emissão de  $\text{CO}$ , já que a eficiência de combustão diminui (Schorr, 1992).

Portanto temos uma relação custo/benefício. Aumentando-se a temperatura de combustão aumenta-se a eficiência térmica, mas também aumenta a emissão de  $\text{NO}_x$ . Para se reduzir a emissão de  $\text{NO}_x$ , requer-se a injeção de água/vapor, o que diminui a eficiência da combustão, aumentando a emissão de  $\text{CO}$ , além de se aumentar o desgaste da máquina por conta da formação de particulado associada à diminuição da eficiência de queima.

Segundo Makansi, a injeção de água/vapor pode acarretar as seguintes consequências:

- \* Aumento da emissão de CO e hidrocarbonetos não-queimados, principalmente a baixas cargas
- \* O consumo de combustível aumenta em 5% (a eficiência diminui) devido ao calor de vaporização de água. O uso de vapor não acarreta tal prejuízo, mas necessita-se de uma quantidade maior de vapor do que de água para uma mesma emissão de  $\text{NO}_x$ .
- \* A água que foi tratada (geralmente um processo caro) é perdida pela chaminé.
- \* O controle e monitoramento da turbina tornam-se mais complexos
- \* A confiabilidade e vida útil dos componentes da turbina tendem a diminuir.

Até 1987 a melhor alternativa para o controle de emissão de  $\text{NO}_x$  era a injeção de água ou vapor na zona de combustão, com uma emissão de  $\text{NO}_x$  de 75 ppm (Schorr, 1992). Este nível de emissão ainda é menor aos estabelecidos no Brasil na regulação atual de controle de emissões atmosféricas, como será visto posteriormente.

À medida que as regulamentações (em alguns países da Europa, Japão e EUA) quanto as emissões de  $\text{NO}_x$  foram se tornando mais exigentes, incentivou-se economicamente o desenvolvimento de outros métodos de controle além da injeção de água/vapor. Esses métodos (SNCR/SCR) são descritos a seguir.

#### **SNCR (*Selective Non-Catalytic Reduction*)**

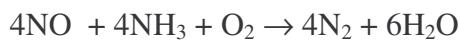
A redução seletiva não-catalítica (também chamada de redução térmica não-catalítica) baseia-se na injeção de amônia (ou uréia) nos gases de exaustão a uma temperatura entre 1144 e 1367 K, reduzindo o  $\text{NO}_x$  em água e nitrogênio (Makansi, 1988). Se a distribuição do reagente (amônia) não for correta, pode-se resultar em uma baixa redução de  $\text{NO}_x$  e/ou escape de amônia (Staudt, 1993).

A uréia vem recebendo particular atenção porque não é perigosa de se manusear e sua injeção custa menos quando comparada com a amônia. A injeção de amônia exige um equipamento para se converter a amônia líquida (como é normalmente armazenada) em gás (forma injetada). Embora o SNCR apresente grandes reduções de  $\text{NO}_x$ , há uma tendência em se aumentar as emissões de CO (Makansi, 1988).

Uma vantagem do SNCR sobre o SCR é que o primeiro não necessita de catalisador (em razão de operar a temperaturas maiores), economizando-se, portanto no custo do catalisador.

### SCR (*Selective Catalytic Reduction*)

Nesse processo, amônia ( $\text{NH}_3$ ) é injetada na corrente dos gases de exaustão da turbina, reagindo com os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) na presença de um catalisador, formando  $\text{N}_2$  e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



Embora a redução catalítica (SCR) seja capaz de remover de 80 a 90% de  $\text{NO}_x$ , este método exige uma injeção prévia de água (ou vapor) para remover a maioria de  $\text{NO}_x$  (geralmente a um nível intermediário de 42 ppm), sendo em seguida utilizada a redução catalítica para se atingir baixos níveis de  $\text{NO}_x$  (menos que 10 ppm) (Schorr, 1992).

A redução catalítica é o único método comercialmente disponível capaz de remover cerca de 90% de  $\text{NO}_x$  dos gases de exaustão (Staudt, 1993). Apesar de ser uma tecnologia madura (mais de dez anos sendo aplicada), ainda é a de maior eficiência e pouco utilizada no país, já que os níveis permitidos de emissão de NOx ainda são altos no Brasil (Furtado, 2007).

A redução catalítica (SCR) é melhor utilizada em aplicações com turbinas a gás e ciclo-combinado, tendo como combustível o gás natural.

A seguir temos algumas características do método de redução catalítica (SCR).

#### Dependência da temperatura

A reação química que acontece entre amônia e  $\text{NO}_x$  na presença de um catalisador é extremamente dependente da temperatura, ou seja, só acontece dentro de uma estreita faixa de temperatura que depende do tipo de catalisador utilizado. A Figura 2.12 ilustra essa dependência.

Para temperaturas menores do que  $T_a$  há a liberação de  $\text{NH}_3$  sem que haja a sua reação com o  $\text{NO}_x$ . Para temperaturas maiores do que  $T_b$  há a quebra do catalisador.

Essa dependência com a temperatura determina a posição do catalisador dentro do equipamento. O catalisador deve estar localizado na caldeira de recuperação, onde a temperatura pode ser controlada em uma faixa ótima (589-672 K), do que na exaustão da turbina onde a temperatura ultrapassa os 811 K. Por essa razão, o SCR não pode ser utilizado em aplicações com turbina a gás em ciclo simples (Schorr, 1992).

O leito catalítico é geralmente posicionado depois de alguns tubos (no superaquecedor ou evaporador), onde a temperatura dos gases de exaustão está na faixa ótima de temperatura de operação do catalisador.

### Liberação de amônia

Liberação de amônia para a atmosfera pode ocorrer de várias maneiras:

- \* amônia que não reagiu com o  $\text{NO}_x$ , sendo liberada pela chaminé
- \* liberação accidental durante o transporte, transferência e estocagem.

Sempre há uma liberação de amônia devido a distribuição imperfeita dos gases que reagem, por menor que seja. Portanto, uma fração de amônia não reagida e  $\text{NO}_x$  sempre passarão pelo catalisador.

### Combustíveis com enxofre

Em combustíveis com enxofre, o catalisador deve ser capaz de minimizar a oxidação de  $\text{SO}_2$  em  $\text{SO}_3$ , visto que o  $\text{SO}_3$  reage com amônia formando sais de amônio (Staudt, 1993).

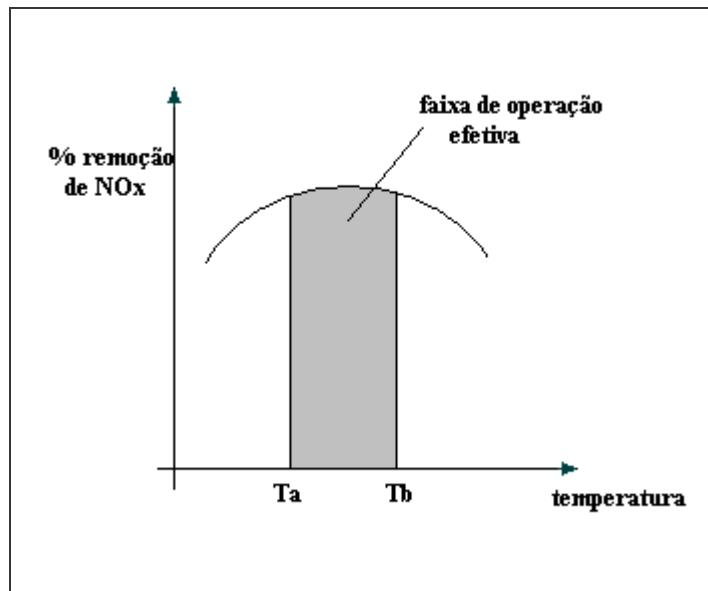


Figura 2.12: Dependência da Temperatura do Sistema SCR (Fonte: Schorr, 1992).

Os sais de amônio formados são:  $\text{NH}_4(\text{HSO}_4)$  : bissulfato de amônio  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  : sulfato de amônio

O bissulfato de amônio pode causar rápida corrosão nos tubos da caldeira, sendo uma substância que se forma nas partes de baixa temperatura da caldeira de recuperação, depositando-se nas paredes e superfícies de troca de calor. Segundo Schorr, esses depósitos podem resultar em:

- \* rápida corrosão da caldeira de recuperação
- \* aumento da perda de carga
- \* redução da transferência de calor
- \* baixa eficiência na remoção de  $\text{NO}_x$  (se a temperatura for suficientemente baixa para provocar o depósito no leito catalítico).

Por essas razões é que a redução catalítica obtém melhores resultados quanto se emprega o gás natural como combustível.

Embora o sulfato de amônio não seja corrosivo, ele impregna as superfícies de troca de calor.

O único modo efetivo de se prevenir a formação dos sais de amônia é limitar a quantidade de enxofre presente no combustível a níveis muito baixos, ou limitar o excesso de amônia disponível que reage com os óxidos de enxofre.

Limitar a níveis baixos a amônia disponível não parece prático quando se deseja uma remoção de  $\text{NO}_x$  de 80% ou mais, devido ao fato que grandes níveis de excesso de amônia são necessários para se atingir altos níveis de remoção (Schorr, 1992).

#### Descarte do catalisador utilizado

Os catalisadores comercialmente disponíveis são:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$  (Staudt, 1993).

O descarte do catalisador utilizado, além de ser agregar custos ao processo, pode colocar em risco tanto o meio ambiente como a saúde humana (Schorr, 1992).

#### Deficiências do método de redução catalítica

De acordo com Makansi, algumas deficiências do método de redução catalítica são:

- \* a medição de  $\text{NH}_3$  com precisão suficiente para o controle do processo é difícil de se realizar
- \* a quantidade de amônia não reagida (e portanto lançada pela chaminé para a atmosfera) pode se tornar mais alta do que a emissão de  $\text{NO}_x$ .
- \* em instalações com turbinas a gás, como o leito catalítico é posicionado dentro da caldeira de recuperação, dificulta-se o controle da produção de vapor, já que uma parte dos gases de exaustão não poderão ser direcionadas pela chaminé sem passar pela caldeira (não há como realizar um “by-pass”).
- \* o crítico do processo é realizar a mistura adequada dos gases de exaustão e  $\text{NH}_3$ , controlando-se a taxa de amônia injetada em função da concentração de  $\text{NO}_x$  a ser removida.
- \* como os catalisadores perdem a sua eficiência com o tempo, eles devem ser trocados periodicamente. Segundo os fabricantes, estima-se que o período de funcionamento do catalisador varie de 1 a 5 anos, dependendo das condições operacionais.

\* ainda pelo fato do catalisador perder a sua eficiência com o tempo, a quantidade de amônia não-reagida tende a aumentar.

### **2.2.3. Aspectos econômicos de sistemas de controle de NO<sub>x</sub>**

Os métodos de controle da combustão (como os *Low NO<sub>x</sub> Burners*) são mais viáveis economicamente, já que não incide sobre eles custo de catalisadores (como o SCR) e nem custos de reagentes (amônia utilizada nos métodos SCR e SNCR).

Entretanto, em muitas caldeiras antigas não há espaço para a instalação de queimadores com baixa emissão de NO<sub>x</sub> (*Low NO<sub>x</sub> Burners*), seja pela própria falta de espaço físico, ou pelo fato desses queimadores possuírem chamas longas (Staudt, 1993).

O principal custo da redução não-catalítica (SNCR) é o custo do reagente. Já para a redução catalítica (SCR) incide tanto o custo do reagente como o custo do catalisador. Para se viabilizar economicamente processos de redução de emissão de NO<sub>x</sub>, instala-se primeiro a redução não-catalítica (SNCR), que possui um custo menor do que a redução catalítica (SCR) e permite operações a temperaturas maiores. À medida que a legislação de emissão de NO<sub>x</sub> for se tornando mais rígida, instala-se um SCR após o SNCR, sendo que a redução catalítica opera a temperaturas menores e permite uma maior taxa de remoção de NO<sub>x</sub> (Staudt, 1993).

Dos métodos comercialmente disponíveis, a redução catalítica é a que permite a maior taxa de remoção de NO<sub>x</sub> (cerca de 90%), porém o custo é elevado quando comparado aos outros métodos.

## **2.3. Combustão Enriquecida com Oxigênio (OEC)**

### **2.3.1. A Utilização de Oxigênio no Contexto da Combustão Industrial**

O controle da eficiência energética em equipamentos industriais sempre foi um assunto de relevância na atividade industrial. Dentre eles, os queimadores industriais apresentam-se como

um tipo de equipamento de grande destaque, já que este é utilizado em diversos outros, como caldeiras, turbinas a gás, fornos, entre outros.

A sua utilização está distribuída nos vários setores da indústria, em especial nos ramos de petróleo e gás, petroquímica, siderurgia e automobilística. Outro aspecto de importância é que o queimador utiliza o processo de combustão para a geração de energia. Segundo Turns (1996) em 1989 aproximadamente 89% da energia usada nos Estados Unidos era proveniente de fontes de combustão de combustíveis.

Na situação atual do Brasil, em plena expansão da produção e utilização de petróleo, gás natural e álcool, o aumento da potencialidade e do controle dos queimadores industriais tornou-se ponto importante para a otimização e desenvolvimento de equipamentos mais eficientes energeticamente e com menor impacto ao meio ambiente.

Neste contexto, pesquisas elaboradas para projetos com novas metodologias e novos processos de controle da combustão são bem vindas para o fomento da informação à comunidade científica e para o desenvolvimento tecnológico. Dentre estas pesquisas, surge nos últimos anos a aplicação industrial do enriquecimento do ar de combustão com oxigênio (*Oxygen Enhanced Combustion – OEC*) que, com as recentes tecnologias de produção de oxigênio, propiciou uma maior competitividade da utilização do oxigênio para aplicações em combustão industrial.

Baukal Jr. (1998) comenta que os níveis mais baixos de enriquecimento – frações volumétricas de oxigênio ( $O_2$ ) no ar de combustão abaixo de 30% – são normalmente utilizados em aplicações de *retrofit*, em que somente pequenas modificações são necessárias no equipamento existente e benefícios expressivos são obtidos, com o aumento significativo da taxa de produção em processos de aquecimento com pequenos níveis de enriquecimento. Na maioria dos casos, queimadores podem operar com sucesso utilizando ar de combustão enriquecido com  $O_2$  até 28%, sem modificações no equipamento.

### 2.3.2. Oxigênio na Combustão

O oxigênio é uma molécula diatômica com estado natural gasoso, sem cor e cheiro característico, e, que possui papel fundamental nos processos de combustão que utilizam o ar como elemento comburente. O ar é uma mistura aproximada de 79% de N<sub>2</sub> e 21% O<sub>2</sub>, em volume. Em realidade, é o oxigênio que faz o papel de comburente na reação de oxidação de combustão com ar, onde os combustíveis são queimados através de uma reação exotérmica liberando energia para ser aproveitada em processos industriais, comerciais ou domésticos.

Baukal Jr. (1998) informa que muitos processos industriais de aquecimento podem ser melhorados pela substituição de parte ou de todo o ar com oxigênio de alta pureza. Aplicações típicas incluem aquecimento de metais e de fusão, fusão de vidros e calcinação. Em relatório do Gas Research Institute, as seguintes aplicações foram identificadas como possíveis candidatas para o OEC:

- Processos que tenham altas temperaturas de exaustos;
- Processos que tenham baixa eficiência térmica, tipicamente devido a limitações de transferência de calor;
- Processos que possuem limitações no rendimento que podem ser beneficiados com uma transferência de calor adicional, sem efeitos adversos na qualidade do produto;
- Processos que tenham gases de exaustão com particulados, com alta emissão de NO<sub>x</sub>, e limitações de volume dos gases de exaustão.

### 2.3.3. Métodos de Enriquecimento

Baukal Jr. também apresenta que o oxigênio tem sido usado para enriquecer os processos de combustão de quatro formas primárias: (1) através da adição de oxigênio na corrente de ar admitida no queimador (*air enrichment*), (2) através da injeção de O<sub>2</sub> diretamente na chama gerada do combustível com o ar (*O<sub>2</sub> Lancing*), (3) substituindo o ar de combustão por oxigênio

puro (*Oxy/Fuel*) e (4) prover separadamente oxigênio e ar para a combustão, normalmente referida de *Air-Oxy/Fuel*.

As quatro metodologias são apresentadas na Figura 2.13.

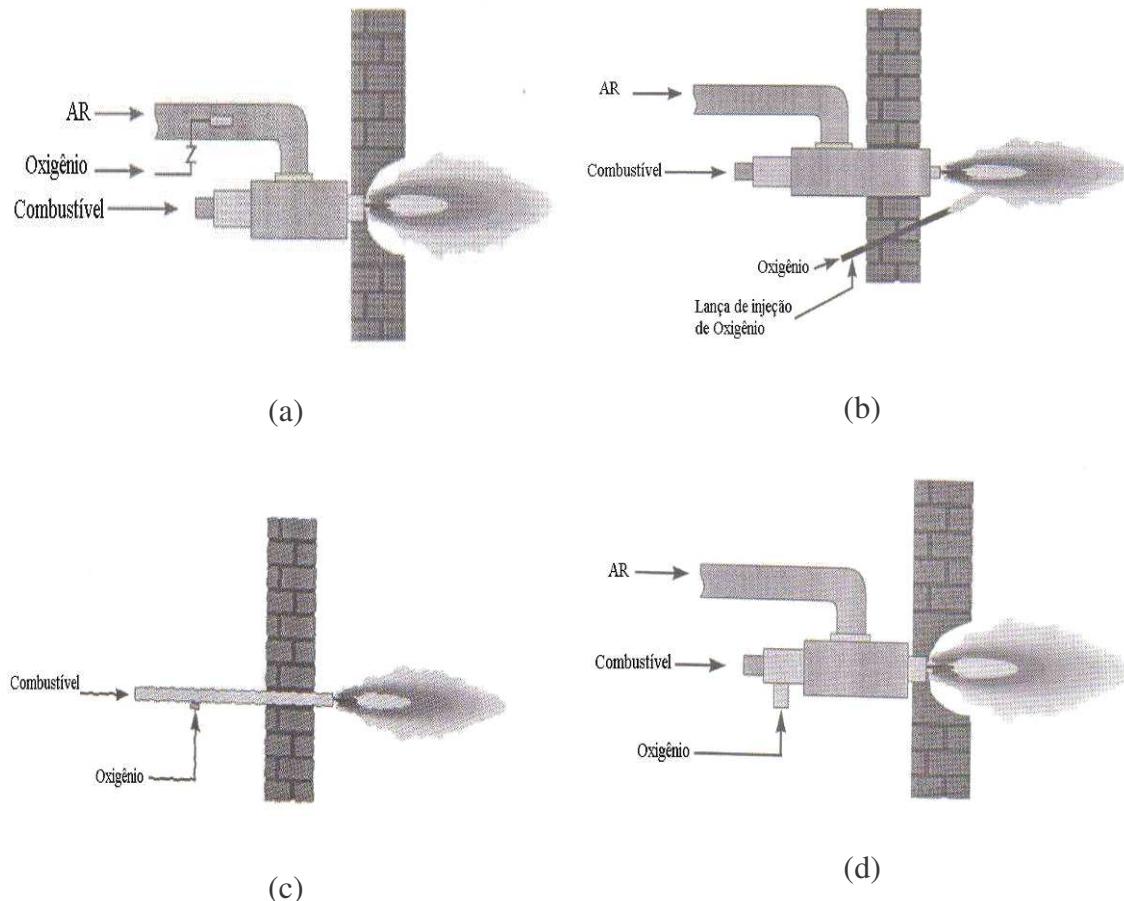


Figura 2.13: Metodologia de enriquecimento com O<sub>2</sub>: (a) *Air Enrichment*; (b) *O<sub>2</sub> Lancing*; (c) *Oxy/Fuel*; (d) *Air-Oxy/Fuel* (Fonte: Baukal Jr., 1998).

Para os sistemas que operam com a adição direta de oxigênio na corrente de ar (*air enrichment*), em que a depender do nível do enriquecimento os equipamentos de combustão não precisam sofrer alterações significativas, a fração molar é dada da seguinte forma:

$$\Omega = (\text{fração do O}_2 \text{ em volume no oxidante}) / (\text{volume total do oxidante}) \quad (2.13)$$

Para maior entendimento, a ar atmosférico possui  $\Omega = 0.21$  ou 21%. Uma corrente de ar enriquecida com oxigênio a 10%, significa a dizer que neste caso o  $\Omega$  possui um valor de 0.31 ou 31%.

Em uma análise preliminar, o mecanismo de enriquecimento da corrente de ar com oxigênio apresentado na Figura 1 (a), apresenta-se como a metodologia mais simples e adaptável aos sistemas existentes de combustão industrial para a geração de potência (termoelétricas), por em baixos níveis de enriquecimento não exigirem grandes mudanças estruturais para a sua implantação. Todavia, novos estudos devem ser realizados para verificar a interface da implementação do desempenho energético com o impacto ambiental gerado com a implantação do OEC nestes sistemas.

#### **2.3.4. Aspectos Energéticos da Utilização do Enriquecimento**

Baukal Jr. (1998) apresenta informações sobre alguns benefícios energéticos da utilização do enriquecimento do ar de combustão por oxigênio. Estes são apresentados a seguir.

Regimes de Operação.

Dois regimes de operação são os mais comumente utilizados no EOC. O primeiro normalmente refere-se como baixo nível de enriquecimento, com  $\Omega < 30\%$ . É mais usado em aplicações de *retrofits* onde pequenas modificações são executadas com o objetivo de incrementar benefícios no processo.

Já o segundo regime de operação usualmente é referido como alto nível de enriquecimento ( $\Omega > 90\%$ ). Este é usado em processos com altas temperaturas onde os benefícios da utilização de uma quantidade maior de oxigênio puro justificam os custos adicionais.

O regime de operação intermediário ( $30\% < \Omega < 90\%$ ) somente a partir da década de 90 que possui uma significativa utilização em sistemas de combustão.

#### Temperatura de Chama.

A temperatura de chama aumenta com a substituição do ar com oxigênio por causa da redução da ação do nitrogênio que age como diluente e reduz a temperatura de chama. Como exemplo, podemos citar dados sobre a temperatura adiabática de chama da combustão do  $\text{CH}_4$ , onde esta varia de 2300 a 3000K para a reação com o ar e com o oxigênio puro, respectivamente.

#### Energia Disponível.

Energia disponível é definida como o valor do calor disponível no combustível menos a energia perdida através dos gases de exaustão. O  $\text{N}_2$  no ar age como um absorvedor de energia e implementa a perda de energia pelos gases nas chaminés. Como a temperatura dos gases aumenta com a operação contínua, a energia disponível diminui já que mais energia é perdida através dos exaustos da combustão. A energia disponível tende a aumentar com o aumento da concentração do  $\text{O}_2$  no oxidante a partir da relação volumétrica encontrada no ar atmosférico. Esta é uma das razões que o OEC tem se tornado uma técnica popular, já que o incremento da eficiência térmica é significante.

#### Características de Ignição.

Algumas características da ignição da combustão são melhoradas com o advento do OEC. Entre elas podemos destacar:

- Os limites de flamabilidade dos combustíveis são aumentados;
- A energia de ignição requerida para manter a combustão é diminuída;

- A temperatura de ignição dos combustíveis usando o OEC também é reduzida. A tabela 2.1 apresenta como exemplo, dados dos combustíveis H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

Tabela 2.1. Temperaturas de Ignição com Ar e com O<sub>2</sub>

Combustível	Ar (K)	O <sub>2</sub> (K)
H <sub>2</sub>	845	833
CH <sub>4</sub>	905	829
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	681	556

Fonte: Gibbs, B.M. e Williams, A. (1983)

### 2.3.5. Aspectos Ambientais da Utilização do Enriquecimento

Um dos principais pontos de benefício ambiental com a utilização do OEC é a redução do volume de gases de exaustão já que o enriquecimento com O<sub>2</sub> basicamente envolve a remoção de nitrogênio na corrente do oxidante. Comparado com os sistemas que utilizam o ar atmosférico, o OEC reduzirá significativamente o volume de exaustos inseridos na atmosfera, a depender da fração de oxigênio no oxidante utilizada. Com a maior disponibilidade de oxigênio no oxidante, haverá um menor consumo de combustível, tornando os processos de combustão mais eficientes e por consequência menos poluentes.

Baukal Jr. (1998) relaciona também aspectos sobre a emissão de poluentes que são apresentados a seguir.

Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>).

A utilização do OEC produz efeitos antagônicos na formação de NO<sub>x</sub> (basicamente NO). Existem dois efeitos que competem na produção de NO nos sistemas com OEC. Como a

concentração de  $O_2$  aumenta na corrente do oxidante, a temperatura de chama tende a aumentar, e isto acelera a formação de  $NO_x$ , causada pela dependência exponencial da formação do  $NO_x$  térmico com a temperatura. Entretanto, em níveis maiores de enriquecimento (a partir de cerca de 70%), a concentração de  $N_2$  diminui drasticamente e por consequência a formação de  $NO_x$  cai.

A formação de  $NO_x$  também pode ser afetada com o projeto de queimadores. Novas pesquisas devem ser implementadas para o maior entendimento dos efeitos causados pelas configurações de queimadores na formação do  $NO_x$ .

#### Monóxido de Carbono (CO).

A formação de CO com o OEC tende a ser reduzida com o aumento do teor em volume do oxigênio no oxidante. O OEC promove uma queima mais completa do combustível impedindo a formação de CO.

#### Compostos Orgânicos Voláteis (VOC).

Os VOC são geralmente hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além de álcoois, cetonas, ésteres e aldeídos entre outros, tendo como característica pequena massa molar e/ou uma alta pressão de vapor na temperatura ambiente. VOCs típicos incluem o benzeno, tolueno, formaldeído e acetaldeído. É esperado que as emissões de VOC diminuam com o OEC, como resultado do aumento das temperaturas de chama, da menor diluição e aumento do tempo de residência na câmara de combustão. A eficiência da destruição e remoção dos VOCs tem aumentado drasticamente com o OEC. Em incineradores municipais de resíduos sólidos, as emissões de VOC diminuíram pelo uso de baixos níveis de enriquecimento com  $O_2$  no ar de combustão, conforme descrito por Strauss *et al.* (1988).

#### Óxidos de Enxofre ( $SO_x$ ).

Óxidos de enxofre, usualmente referidos como  $\text{SO}_x$  possuem grande importância nas emissões dos sistemas de combustão industrial. Segundo Baukal Jr. (1998) o uso do OEC não tem trazido normalmente mudanças nas emissões de  $\text{SO}_x$ . Entretanto, como visto anteriormente, desde que o volume de gases de exaustão é reduzido com o uso do OEC, a emissão de  $\text{SO}_x$  será menor em comparação aos sistemas que utilizam o ar atmosférico como oxidante.

Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ).

OEC pode reduzir significativamente as emissões de  $\text{CO}_2$ , graças ao aumento da eficiência da energia disponível, a qual garante uma mesma quantidade de energia com um menor consumo de combustível. Segundo Farrell *et al.* (1996) a substituição de queimadores com ar, por equipamentos *oxy-fuel* em processos de fundição de metais, gerou uma redução de 55% na emissão de  $\text{CO}_2$ .

Fuligem.

Idealmente, a fuligem é desejada no início da chama para implementar a transferência de calor por radiação térmica e ser destruída no fim da chama para não ser emitida para a atmosfera.

Baukal Jr. (1998) discute que o uso do OEC geralmente reduz a emissão da fuligem comparada aos queimadores com ar. Todavia novos projetos de equipamentos *oxy/fuel* ainda apresentam emissão de fuligem. Isso mostra que existe um campo aberto para o estudo do OEC na formação da fuligem e seu aproveitamento como fator importante para a implementação do desempenho energético dos queimadores, a partir do seu papel na radiação térmica. Brookes, S.J. e Moss, J.B. (1999) através do estudo de modelo computacional da predição da produção de fuligem e radiação térmica, confirmaram a relação íntima entre as taxas de produção da fuligem e a perda de calor da chama por radiação.

A seguir são apresentados alguns estudos da influência do enriquecimento por oxigênio do ar de combustão na formação da fuligem.

Lee *et al.* (2000) estudaram a influência do enriquecimento de chamas difusas de metano/ar pelo O<sub>2</sub>. O O<sub>2</sub> foi injetado na corrente de ar, enriquecendo o ar para condições de 50 e 100% de O<sub>2</sub> em volume, para o ar considerado uma mistura de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub><sup>1</sup>. Os autores verificaram redução da produção da fuligem nas duas condições de enriquecimento sendo, a condição de 100% a que provocou maior redução.

Zelepouga *et al.* (2000) também verificaram a influência do enriquecimento com O<sub>2</sub> no lado do ar em chamas laminares difusas de metano. Desta vez, o parâmetro de avaliação foi à concentração radial integrada da fuligem. Os autores constataram uma redução na formação da fuligem para teores volumétricos de O<sub>2</sub> no ar de 35, 50 e 100%. Os autores também constataram que a concentração de fuligem seria menor para chamas com maior teor de O<sub>2</sub> devido aos menores comprimentos de chama, e, por consequência, pelos menores tempos de residência que estariam disponíveis para o crescimento da partícula da fuligem.

Em alguns trabalhos a variação do teor de O<sub>2</sub> no lado do oxidante foi feita de tal forma que os teores de O<sub>2</sub> foram menores que o valor encontrado no ar atmosférico. Isto foi conseguido considerando o ar como uma mistura de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> sendo que nesta havia uma maior proporção volumétrica a favor do N<sub>2</sub>. Esses trabalhos são dados a seguir.

Glassman e Yaccarino (1980) estudaram a influência da variação da concentração de O<sub>2</sub> no lado do oxidante na tendência à formação da fuligem em chamas de eteno. Os teores de O<sub>2</sub> utilizados foram entre 9 e 50% (fração molar). Os autores verificaram que a tendência de formação da fuligem foi mínima para o teor em torno de 24%. Para teores menores do que 24%, o decréscimo do teor de O<sub>2</sub> aumentaria a tendência de formação da fuligem, enquanto para teores maiores do que 24%, o decréscimo diminuiria a tendência. Essas tendências foram explicadas

---

<sup>1</sup> O ar atmosférico possui uma mistura aproximada de 21% de O<sub>2</sub> e 79% de N<sub>2</sub>.

pela competição entre a taxa de pirólise do combustível com a oxidação da fuligem no domínio do processo.

Du *et al.* (1990) examinaram os efeitos da concentração de O<sub>2</sub> no lado do oxidante sobre a formação da fuligem em chamas de propano e eteno. Os autores concluíram que houve um aumento da concentração da fuligem com a variação da concentração de O<sub>2</sub> entre 15 e 21% e este efeito era devido ao aumento de temperatura ocorrido nesta variação.

Goldstein *et al.* (2002) verificaram a influência do teor de O<sub>2</sub> no lado do oxidante em uma chama pré-misturada. Os autores utilizaram a chama imersa no ar atmosférico, e envolvida por uma barreira de N<sub>2</sub>. Foi constatado que com a barreira de N<sub>2</sub>, a formação de fuligem na chama foi aumentada, fato explicado pela falta de O<sub>2</sub> disponível para intensificar o processo de oxidação.

Beltrame, A. *et al.* (2001) examinaram a influência do enriquecimento do ar com oxigênio em chamas em contracorrente de metano. Os autores verificaram que o aumento do teor de oxigênio no oxidante aumentou a formação da fuligem. A faixa de teor de oxigênio no oxidante testada no trabalho foi de 21 a 100%.

Santos *et al.* (2002) estudaram a influência do enriquecimento de oxigênio do ar de combustão em chamas difusas de acetileno. Os resultados sugerem que a utilização em conjunto da variação do teor de O<sub>2</sub> da velocidade do ar pode representar uma ferramenta útil de controle da fuligem, já que a depender da velocidade e do teor de O<sub>2</sub> utilizado, a formação da fuligem pode ser implementada ou não. Os níveis de enriquecimento com O<sub>2</sub> utilizados foram de 2 e 4%.

Wang, L. *et al.* (2005) constataram que há um aumento da formação e oxidação da fuligem com o uso da OEC, causadas basicamente pelo aumento da temperatura de chama. Verificaram também que a radiação causada pela fuligem altera a estrutura da chama, diminui a sua temperatura e reduz substancialmente a emissão de NO<sub>x</sub>, especialmente na zona do topo da chama.

Kumfer, et al. (2006) exploraram o critério do início da formação de fuligem (soot inception) em chamas laminares com escoamento paralelo enriquecidas com oxigênio. Nestes experimentos foram identificados a altura na chama em que a fuligem começa a se formar. Este início de formação é obtido pela identificação da luminosidade da chama causada pela fuligem.

Ergut, et al. (2007) conduziram a avaliação de produtos incompletos da combustão (PIC) emitidos numa chama laminar sob pressão atmosférica de etilbenzeno na vizinhança da formação de fuligem. O objetivo do estudo foi identificar o papel da razão de equivalência na evolução de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e de outros PIC como precursores da fuligem.

Kumfer, et al. (2008) estudaram em chamas difusas a combinação da OEC com a diluição de combustível na estrutura da chama e na identificação do início da formação da fuligem.

Santos et al. (2009) estudaram a influência do enriquecimento de oxigênio do ar de combustão em chamas difusas de acetileno. Os níveis de enriquecimento com O<sub>2</sub> utilizados foram de 2 e 4%. Os resultados se demonstraram promissores para o controle da formação da fuligem com a OEC.

Avaliando os aspectos descritos, pode-se constatar que a OEC pode ser um mecanismo de controle da formação de fuligem. Com este controle, os processos de aquecimento por radiação podem ser monitorados, e por consequência, a formação de NOx controlada. Este aspecto pode ser um fator de uso da OEC, e suas peculiaridades devem ser melhor pesquisadas.

### **2.3.6. Principais Benefícios da Utilização do Enriquecimento**

A seguir são discutidos alguns dos principais benefícios da utilização da OEC:

- Aumento da produtividade:

Em processos de aquecimento, a radiação térmica é o modo de transferência de calor dominante. A radiação é dependente da temperatura absoluta da ordem da quarta potência [ $Q = Q(T^4)$ ]. As maiores temperaturas associadas ao OEC aumentam a radiação da chama, aumentando a transferência de calor, a qual produz maiores taxas de processamento de matérias-primas na câmara de combustão. Desta forma, mais matéria-prima pode ser processada em um sistema existente, ou novos sistemas serão menores para alcançar a mesma produção. Assim menos energia será necessária para uma mesma quantidade de produção (Baukal Jr, 1998).

O aumento dos custos com a adoção do OEC em sistema de combustão existentes são usualmente pequenos comparados aos custos de capital empregados na expansão de sistemas existentes e aquisição de novos equipamentos para o aumento da produção.

Baukal, C.E. e Gebhart, B. (1997) estudaram a influência do OEC em chamas com gás natural. A radiação térmica foi drasticamente implementada com a remoção do  $N_2$  do oxidante.

Com o uso do oxigênio, em substituição ao ar, mais energia permanece na câmara para processamento de uma determinada carga, em substituição a perda de energia causada pela entalpia descartada nas chaminés pelo  $N_2$ , que acaba somente absorvendo energia na combustão. Com o aumento do calor disponível na câmara a produtividade é elevada por haver menos perda de energia pelas chaminés, e, por consequência, menor consumo de combustível será conseguido.

- Melhoria das características da chama - maior limite de inflamabilidade, melhor ignição, estabilidade e controle da forma:

O maior limite de inflamabilidade da mistura oxidante-combustível garante que a chama possa existir sobre uma faixa ampla de relação A/C sem se extinguir. O OEC também melhora a ignição por necessitar de menor energia de ativação para iniciar a combustão. Também esta permite um maior controle da forma e estabilidade da chama, como por exemplo, a geração de uma chama mais curta e controlada através da queima por um *oxy-fuel*.

- Menor volume dos gases de exaustão:

Com a redução do volume dos gases de exaustão com a remoção de N<sub>2</sub>, menores vazões serão necessárias para se obter a mesma energia disponível, gerando benefícios como o aumento da eficiência dos sistemas de tratamento dos exaustos, além da possibilidade de ganhos financeiros com energia, espaço e, materiais sobressalentes com a adoção de equipamentos com menor porte para a movimentação dos exaustos.

- Maior eficiência de transferência de calor;

Com o OEC a transferência de calor por radiação é implementada, em especial, pelo aumento das concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que são gases participantes na transferência de calor por radiação.

- Melhoria da qualidade do produto:

OEC pode melhorar a qualidade de produtos. Por exemplo Baukal Jr. (1998) informou que em fornalhas para vidro a aplicação do OEC pode reduzir o número de rejeitos.

- Redução de custos de novos equipamentos ou possibilidade de aumento da produção de equipamentos existentes:

Basicamente esta redução de custos com equipamentos novos é decorrente da maior produtividade dos equipamentos e da melhoria na transferência de calor com o OEC. Se os equipamentos são mais eficientes estes serão menores e exigirão menos espaço tornando-os mais competitivos em relação aos equipamentos com ar como oxidante. O aumento da produção dos equipamentos existente é causada pelo aumento de produtividade, já comentado acima.

- Redução do consumo de combustível:

Por possuírem maior eficiência térmica, os equipamentos que utilizam a técnica de OEC são mais produtivos, e, portanto, reduzem o consumo de combustível para alcançar a mesma taxa de produção, comparado ao consumo dos equipamentos com ar.

- Redução dos custos de matéria-prima:

A utilização do OEC reduz consideravelmente a velocidade de escoamento dos gases por necessitar de uma menor vazão de oxidante comparado aos sistemas com ar. Isso permite um menor arraste de impurezas, o que poderá proporcionar um menor custo com sistemas de limpeza e lavagem de matérias primas, reduzindo, portanto, o custo com matéria-prima. Também outro fator a ser considerado é que a partir do maior rendimento dos sistemas com OEC, uma menor quantidade de matéria-prima será necessária para obter o produto final especificado, o que reduz o custo com estes materiais.

### **2.3.7. Problemas Potenciais da Utilização do Enriquecimento**

Segundo Baukal Jr (1998) alguns problemas podem ocorrer com a adoção da tecnologia do OEC. Estes serão descritos a seguir.

Danos em refratários.

Sistemas com OEC possuem normalmente altas temperaturas de chama comparadas com os sistemas que operam com ar. Caso o calor não esteja devidamente distribuído, a intensidade de radiação da chama pode causar danos nos refratários. Atualmente, os queimadores com OEC são projetados para uma distribuição uniforme de calor a fim de evitar o superaquecimento do refratário.

Outro potencial problema causador de dano em refratários é a corrosão. Com o aumento da formação de compostos voláteis na câmara de combustão com o uso do OEC, como por exemplo, na indústria de vidro, espécies corrosivas são emitidas, podendo causar danos no refratário.

Aquecimento Não Uniforme.

Aquecimento não uniforme é um importante problema causado em mudanças de sistemas convencionais para o OEC. Pela intensificação da combustão pelo enriquecimento com  $O_2$ , é possível gerar efeitos adversos no transporte de massa e calor na câmara de combustão, podendo causar pontos quentes localizados com o aumento da radiação térmica.

Também outro aspecto importante é a redução da convecção térmica. Apesar do aumento de temperatura causado pela OEC, este pode ser insuficiente para compensar a redução do volume de gases de exaustão, diminuindo a transferência de calor por convecção térmica. Em alguns casos, também, a redução do volume de gases pode afetar o processo de transferência de massa na câmara de combustão.

#### Instabilidades na Chama

Uma tendência recente em projetos de queimadores com OEC tem sido a adoção de chamas com menor quantidade de movimento. Essas chamas tendem a ser mais longas e mais luminosas do que os queimadores projetados no passado. Estes novos queimadores podem ter problemas de instabilidade, já que chamas com baixa quantidade de movimento são mais fáceis de serem afetadas do que chamas com alta quantidade de movimento. Quando equipamentos com alta quantidade de movimento são trocados por equipamentos mais novos com OEC, e baixa quantidade de movimento, caso o projeto não atente para esta mudança, é provável que as chamas geradas com os novos equipamentos possam sofrer instabilidades em sua operação.

Estas instabilidades podem ser evitadas com a adequada escolha de queimadores e posicionamento destes, além de controle das condições de operação.

#### Aumento da Emissão de Poluentes.

$NO_x$ : Quando se usa o enriquecimento com  $O_2$  em modificações de sistemas existentes que utilizam o ar como oxidante, a emissão de  $NO_x$  pode aumentar, devido ao aumento da temperatura de chama que acarreta um aumento na formação do  $NO_x$  térmico.

Ruído: Segundo Baukal Jr. (1998) a velocidade de chama aumenta com o OEC comparado aos sistemas com ar. Isso significa que as velocidades de saída dos gases do queimador devem ser aumentadas para compensar a maior velocidade de chama. Estas maiores velocidades das correntes de gases podem aumentar o ruído nos queimadores.

Retorno de Chama.

Segundo Baukal, Jr. (1998) o uso do OEC intensifica as reações de combustão. Uma consequência desta maior reatividade é o aumento do risco de retorno de chama (*flashback*). O retorno de chama para dentro do queimador ocorre quando a velocidade de chama é maior que a velocidade de escoamento da mistura ar-combustível. Se combustível e oxidante são pré-misturados, a chama pode ocorrer dentro do queimador e não ancorada na saída deste, podendo criar um potencial risco de explosão.

### **2.3.8. Aplicações Industriais**

OEC é usado em uma série de aplicações industriais de aquecimento. Segundo Baukal, Jr. (1998) o OEC tem sido usado em aquecimento a altas temperaturas e em processos de fundição que eram ineficientes ou não poderiam ser produzidos com a combustão com o ar.

O aquecimento e a fundição de metais foi um dos primeiros processos a utilizar a técnica de OEC e continua a ser uma aplicação importante ainda hoje.

Outro campo de aplicação é o ramo de minerais; referem-se como minerais o vidro, cimento, cerâmica e outros materiais correlatos que requerem aquecimento ou fundição a alta temperaturas no processo de manufatura. A OEC pode ser usado em todas essas aplicações.

Um campo mais recente da aplicação da OEC é a incineração. Inicialmente a OEC foi usado para aumentar o desempenho de incineradores usados para a limpeza de solos contaminados.

A OEC também tem sido usada em incineradores municipais de resíduos sólidos e em caldeiras que queimam resíduos de combustível.

### **2.3.9. Perspectivas Futuras**

A grande maioria dos processos industriais de combustão usa o ar atmosférico como oxidante. Muitos processos, no entanto, podem ser melhorados usando um oxidante mais rico em oxigênio que o ar de combustão, o que pode ser conseguido injetando oxigênio na corrente de oxidante. Este é o princípio da combustão enriquecida com o oxigênio que pode promover aumento de produtividade, aumento da eficiência térmica, menor volume de gases de combustão, entre outros benefícios.

Segundo Greco, C. (1999) há algum tempo as indústrias devem se tornar mais e mais competitivas, pela busca constante de menores custos e de maior produtividade, e o OEC é uma arma que as empresas não devem ignorar. Somando-se a esses dois fatores a possibilidade da redução de emissões fica sobremodo evidente que são muitas possibilidades de ganho e as vantagens que o OEC oferece. Apesar de ser uma tecnologia a muito tempo estudada, a OEC ainda tem pouca utilização na indústria de petróleo e derivados, o que permite novas possibilidades de pesquisa nesta área.

Baukal, Jr. (1998) conclui que menores custos do O<sub>2</sub>, acoplados com aos benefícios ambientais e de operação da OEC, fazem desta uma atrativa tecnologia.

Pesquisas devem ser realizadas com o uso da OEC sobre a melhoria do desempenho dos queimadores, dos processos de transferência de calor, e novas aplicações tecnológicas e melhoria da efetividade de processos.

Como perspectivas futuras, Baukal também informa que em publicação o Departamento de Energia dos Estados Unidos recomenda pesquisas com o OEC nas seguintes linhas:

- Uso do OEC para implementar a eficiência em fornalhas da indústria de petróleo;
- Investigação para os benefícios e desvantagens da variação da faixa de composição desde o ar até o O<sub>2</sub> puro;
- Medições de NO<sub>x</sub> em queimadores com enriquecimento com O<sub>2</sub> em fornalhas de reaquecimento de aço;
- Quantificação da eficiência e produtividade de fornalhas de fundição de alumínio;
- Otimização de processos de fundição de vidro que usam sistemas de combustão *oxy/fuel*, incluindo modelos computacionais;
- Otimização da injeção de O<sub>2</sub> dentro de cúpulas usadas na indústria de fundição para recuperar a energia vinda da produção de CO no processo;
- Desenvolvimento de tecnologias de redução de NO<sub>x</sub> em processos com o alumínio.

## **2.4. Radiação Térmica: Participação da Fuligem em Chamas**

### **2.4.1. Fundamentos da Radiação Térmica**

Termos como calor radiativo e radiação térmica são normalmente usados para descrever a ciência de transferência de calor causada por ondas eletromagnéticas. A utilização deste tipo de energia está em toda a parte do cotidiano humano, como também na atividade industrial, seja pelo aquecimento da água num aquecedor solar doméstico ou em uma chama de uma fornalha que transfere calor a uma carga a ser aquecida.

Todos os materiais continuamente emitem e absorvem ondas eletromagnéticas, ou fótons – pacotes de energia liberados por átomos ou moléculas excitadas –, pelo menor ou maiores níveis de energia molecular associado ao material. A intensidade ou comprimentos de onda de emissão depende da temperatura do material em que a emissão está sendo gerada. Para as aplicações de

transferência de calor – radiação térmica – os comprimentos de onda entre 0,30 e 50  $\mu\text{m}$  (Goldstein Jr, L., 1986) (ultravioleta, visível e infravermelho) são os mais importantes, e, os considerados na análise. Já segundo Modest, M.F. (2003) apresenta a radiação térmica ocorrendo entre 0,1 e  $10^3 \mu\text{m}$ . Neste contexto, por exemplo, o olho humano é sensível a comprimentos de onda na faixa de 0,4 a 0,7  $\mu\text{m}$ . A Figura 2.14 a seguir apresenta a distribuição do espectro que caracterizam o que foi descrito acima.

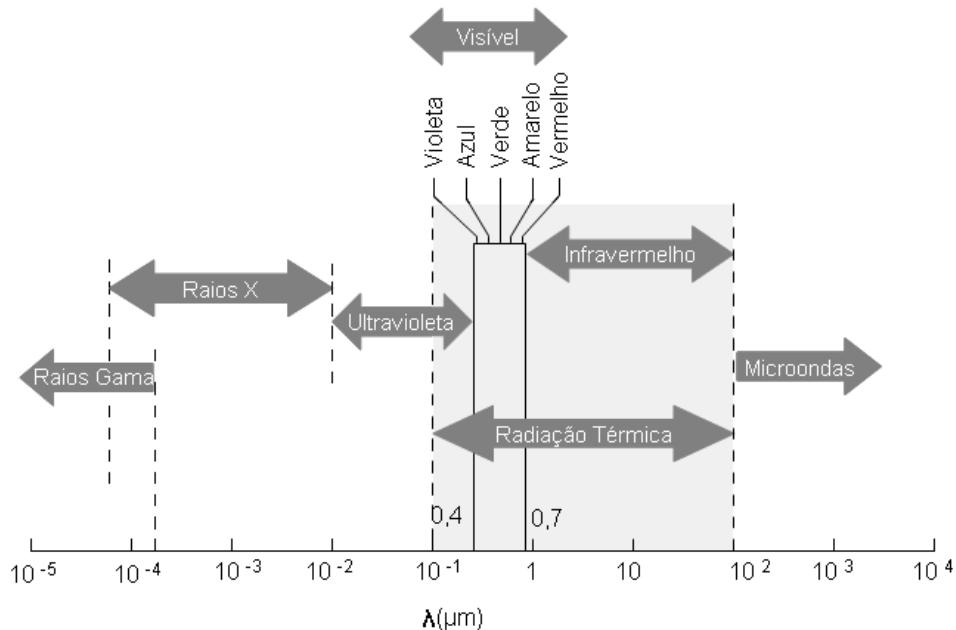


Figura 2.14: Distribuição do Espectro de Radiação (Adaptado de Incropera, 1994)

Sendo a radiação térmica um meio de transferência de calor por ondas eletromagnéticas, ou fótons, esta pode viajar através de uma grande distância sem interagir com o meio. O fato de que a radiação térmica não depende de um meio para a sua transferência, a torna importante no vácuo e nas aplicações espaciais. A radiação torna-se mais importante com o aumento dos níveis de temperatura – já que geralmente a transferência de calor é proporcional a diferença de temperatura na quarta potência (ou maior) – e pode ser dominante sobre os outros mecanismos de transferência de calor – condução e convecção térmica – em altas temperaturas.

Assim, a radiação térmica é importante em aplicações de combustão (chamas, fornalhas, motores, caldeiras, turbinas a gás), na coleta de energia solar, durante a reentrada de ônibus espaciais na atmosfera, e, para o efeito estufa.

A radiação térmica pode ser vista como uma onda eletromagnética (como descrito pela teoria de onda eletromagnética) ou como o comportamento de massa, através dos fótons (como prescrito na mecânica quântica). Nenhum dos dois pontos de vista é capaz de descrever completamente todo o fenômeno da radiação. Normalmente o uso destes pontos de vista é intercambiável. Em geral, as propriedades radiativas dos líquidos e sólidos (incluindo partículas finas), e interfaces (superfícies) são mais facilmente descritas usando a teoria eletromagnética, enquanto as propriedades radiantes dos gases são mais convenientemente obtidas através da mecânica quântica.

Todas as ondas eletromagnéticas, ou fótons, são conhecidas por propagar através de um meio em altas velocidades. Desde que a luz faz parte do espectro de onda eletromagnética, sua velocidade é conhecida como velocidade da luz,  $c$ . A velocidade da luz depende do meio pelo qual ela viaja, e pode ser relacionada com a velocidade no vácuo,  $c_0$ , pela fórmula,  $c = c_0/n$ , sendo  $c_0 = 2,998 \times 10^8$  m/s, onde  $n$  é o índice de refração do meio. Por definição, o índice de refração no vácuo é 1.

Cada onda pode ser identificada através das características físicas indicadas abaixo:

- Freqüência,  $\nu$  (medida em ciclos/s =  $s^{-1}$  = Hz);
- Comprimento de onda,  $\lambda$  (medido em  $\mu\text{m}$  ou em  $\text{nm}$ );
- Número de onda,  $\eta$  (medido em  $\text{cm}^{-1}$ );
- Freqüência angular,  $\omega$  (medido em radianos/s =  $s^{-1}$ ).

Todas estas quatro características podem ser relacionadas umas com as outras, através da fórmula abaixo:

$$\nu = \omega / 2\pi = c / \lambda = c\eta \quad (2.14)$$

A radiação térmica é normalmente avaliada a partir do comportamento de superfícies negras e cinzas. As leis que regem estes fenômenos perpassam pelas Leis de Planck, Wien, Kirchhoff até a conhecida lei de Stefan-Boltzmann. Para um melhor entendimento das características da radiação térmica, como por exemplo, a refletância, a emitância, a absorância e

a transmitância, e, das leis que a regem com as suas peculiaridades é recomendada a consulta das referências Goldstein Jr, L. (1986), Modest, M.L. (2003) e Sparrow, E.M. e Cess, R.D. (1978).

#### 2.4.2. Características da Radiação em Partículas

A interação entre fótons, ou ondas eletromagnéticas, e partículas pequenas é normalmente diferente do que ocorre nos gases, líquidos e ou sólidos. Para um meio homogêneo, a radiação que viaja através de uma partícula poderá ser transmitida, refletida ou absorvida. Além do mais, a interação com a partícula pode mudar a direção com a qual os fótons são transportados, como é esquematicamente apresentado na Figura 2.15. Isso pode ocorrer por um dos três mecanismos a seguir:

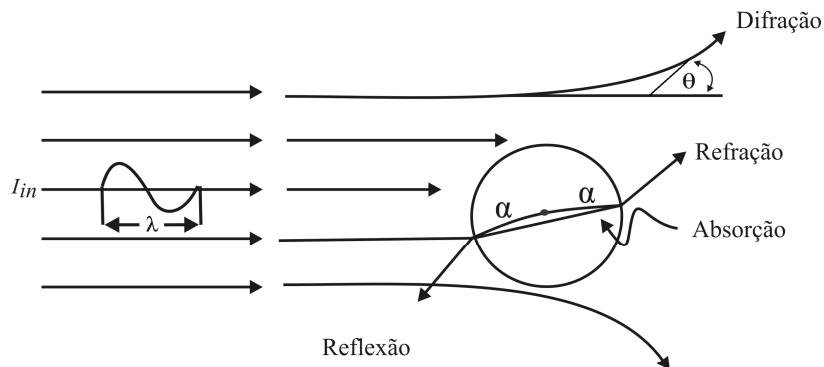


Figura 2.15: Interação de uma onda eletromagnética com partículas pequenas (Adaptado de Modest, 2003).

- (i) o caminho de um fóton pode ser alterado, sem colidir com a partícula; conhecido por difração;
- (ii) o fóton pode mudar sua direção pela reflexão na partícula, e,
- (iii) o fóton pode penetrar dentro da partícula mudando sua direção causado pela refração.

Todos os três fenômenos são conhecidos como o espalhamento da radiação. A absorção na partícula ocorre como uma onda eletromagnética. Desta forma, com a presença de espalhamento, a equação para a transmissividade em uma camada material é dada por:

$$\tau_\eta = e^{-(\kappa_\eta + \sigma_{s\eta})s} = e^{-\beta_\eta s} \quad (2.15)$$

onde,

$\sigma_{s\eta}$  é conhecido como o coeficiente de espalhamento,  $\kappa_\eta$  o coeficiente de absorção e  $\beta_\eta = \sigma_{s\eta} + \kappa_\eta$  como o coeficiente de extinção.

Esta equação é baseada na transmissividade dada pela Lei de Beer da queda exponencial da radiação em uma camada de gás.

A natureza da interação entre ondas eletromagnéticas e partículas é determinada pelo tamanho relativo da partícula comparado com o comprimento de onda da radiação. Definindo  $x$  como parâmetro de tamanho, temos:

$$x = 2\pi a/\lambda \quad (2.16)$$

onde,  $a$  é o raio efetivo da partícula, o qual pode ser distinguido em três regimes diferentes:

1.  $x \ll 1$ , ou espalhamento de Rayleigh, em homenagem a Lord Rayleigh. Ele observou que, para partículas muito pequenas, o espalhamento é proporcional a  $v^4$  ou  $1/\lambda^4$ ;
2.  $x = O(1)$ , ou espalhamento de Mie;
3.  $x \gg 1$ . Neste caso, a superfície da partícula pode ser tratada como uma superfície normal, as propriedades podem ser encontradas através da ótica geométrica.

Em várias aplicações da engenharia existe a interação da radiação térmica com meios absorvendo, emitindo ou espalhando energia. Como exemplo, temos a combustão, em que as partículas e gases da combustão participam ativamente na transferência de calor por radiação. Esta forma de interação na transferência de calor é comumente chamada de radiação em meios participantes.

Os efeitos que podem ocorrer nos meios participantes são dados pela atenuação da radiação, que viaja em uma direção específica, através da absorção e espalhamento em uma partícula, como também pelo ganho de energia decorrente da emissão e espalhamento vindos de outras direções para a direção analisada. A partir destes efeitos a equação de balanço de energia para a radiação – conhecida como RTE – em um meio participante é dada por:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_\eta}{\partial t} + \frac{\partial I_\eta}{\partial s} = \kappa_\eta I_{b\eta} - \kappa_\eta I_\eta - \sigma_{s\eta} I_\eta + \frac{\sigma_{s\eta}}{4\pi} \int_{4\pi} I_\eta(\hat{s}_i) \hat{\phi}_\eta(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega_i \quad (2.17)$$

Introduzindo o coeficiente de extinção, e, em regime permanente, a equação acima é reduzida a:

$$\frac{\partial I_\eta}{\partial s} = s \nabla \hat{I}_\eta = \kappa_\eta I_{b\eta} - \beta_\eta I_\eta + \frac{\sigma_{s\eta}}{4\pi} \int_{4\pi} I_\eta(\hat{s}_i) \hat{\phi}_\eta(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega_i \quad (2.18)$$

Agora apresentaremos a RTE de uma forma mais amigável as aplicações da engenharia através da introdução do conceito de divergente. Nomeando a irradiação espectral de  $G_\eta$ , e, sendo  $\kappa_\eta = \beta_\eta - \sigma_{s\eta}$ , a RTE se resume a:

$$\nabla q_\eta = \kappa_\eta (4\pi I_{b\eta} - \int_{4\pi} I_\eta d\Omega) = \kappa_\eta (4\pi I_{b\eta} - G_\eta) \quad (2.19)$$

A equação acima retratada é uma relação espectral, isto é, dá o fluxo de calor por unidade de número de onda de uma certa posição do espectro. Se o divergente do fluxo de calor total é desejado, a integração em todo o espectro deve ser executada, resultando na equação a seguir:

$$\nabla \cdot q = \nabla \cdot \int_0^\infty q_\eta d\eta = \int_0^\infty \kappa_\eta (4\pi I_{b\eta} - \int_{4\pi} I_\eta d\Omega) d\eta = \int_0^\infty \kappa_\eta (4\pi I_{b\eta} - G_\eta) d\eta \quad (2.20)$$

A equação acima é a relação da conservação da energia radiante. Para o caso especial de um meio cinza ( $\kappa_\eta = \kappa = \text{constante}$ ), a equação pode ser simplificada para:

$$\nabla \cdot q = \kappa (4\sigma T^4 - \int_{4\pi} I d\Omega) = \kappa (4\sigma T^4 - G) \quad (2.21)$$

sendo,  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzmann.

Este trabalho tem por objetivo detalhar a informação e avaliar a influência da fuligem na transferência de calor por radiação na combustão, trazendo o conceito em que a fuligem é uma partícula em um meio participante. Outro aspecto é verificar a sua interação com a formação de  $\text{NO}_x$ . Então, para o melhor entendimento do papel da fuligem na radiação serão apresentadas a seguir as suas propriedades radiativas, e, por conseguinte as interações entre radiação térmica, fuligem e  $\text{NO}_x$ .

#### 2.4.3. Propriedades Radiantes da Fuligem

A fuligem (*soot*) tem um papel importante na transferência de calor por radiação térmica em sistemas de combustão. As partículas de fuligem geralmente estão a mesma temperatura da chama, e, desta forma, emitem fortemente radiação. Segundo Modest (2003), experimentos têm mostrado que a emissão da fuligem é consideravelmente maior do que a emissão pelos gases de combustão.

A fuligem como outra partícula qualquer em um meio participante, pode espalhar uma onda eletromagnética que passa em sua vizinhança, e esse espalhamento dependerá (i) do formato da partícula, (ii) do material da partícula (isto é, do índice complexo de refração dado por,  $m = n - ki$ ), (iii) do seu tamanho relativo, (iv) o espaçamento entre partículas.

Uma revisão sobre o fenômeno de radiação térmica em meios particulados é feita por Tien e Drolen (1987).

Em análises de radiação térmica, as partículas são consideradas usualmente esféricas (para objetos com formatos esféricos próximos disso) ou cilíndricas (para materiais fibrosos longos).

As propriedades radiantes de partículas esféricas de raio  $a$ , interagindo com uma onda eletromagnética com comprimento de onda  $\lambda$ , como é o caso da maioria das partículas de fuligem, são governadas por três parâmetros adimensionais independentes, o índice complexo de refração, o parâmetro  $x$  de tamanho, e a relação entre o espaçamento entre partículas e o comprimento de onda dada por  $c/\lambda$ . Se o espalhamento é independente, ( $c/\lambda \gg 1$ ), então somente os dois primeiros parâmetros são necessários.

A partir da teoria de espalhamento de Mie, e, do espalhamento de Rayleigh, as propriedades radiantes da fuligem podem ser avaliadas. A principal propriedade para avaliar o fluxo de calor na fuligem, o coeficiente de absorção, é dado por:

$$\kappa_\lambda = \beta_\lambda = -\Im \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \frac{6\pi f_v}{\lambda} = \frac{36\pi n k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2 k^2} \frac{f_v}{\lambda} \quad (2.22)$$

Para a simplificação das análises de transferência de calor, geralmente é desejado o uso de coeficientes de absorção e extinção médios como os coeficientes médios de Planck e Rosseland. Seja,

$$\kappa_\lambda = \beta_\lambda = C_0 \frac{f_v}{\lambda}, \quad C_0 = \frac{36\pi n k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2 k^2} \quad (2.23)$$

onde  $C_0$  é uma constante que depende somente do índice de refração complexo da fuligem. Com uma simples dependência com o comprimento de onda ( $1/\lambda$ ) os coeficientes médios de Planck ( $\kappa_P$ ) e Rosseland ( $\kappa_R$ ) são dados por:

$$\kappa_p = \beta_p = 3,83 f_v C_0 \frac{T}{C_2} \quad (2.24)$$

$$\kappa_r = \beta_r = 3,60 f_v C_0 \frac{T}{C_2} \quad (2.25)$$

onde  $C_2$  é a segunda constante da função de Planck.

O índice de refração complexo da fuligem é bastante discutido na literatura. Um dos mais utilizados é o de Lee, S.C. e Tien, C.L. (1981). O índice de refração complexo é dado por  $m = n - ki$ , a ser detalhado no capítulo de metodologia do trabalho. Como exemplo, podemos citar o índice com um valor de  $m = 2,21 - 1,23i$ , o que resulta em  $\kappa_\lambda = 0,1754 \text{ cm}^{-1}$ .

Uma outra abordagem é mostrada por Chang, S.L. e Rhee, K.T. (1983) na qual, os autores apresentaram uma função integral que pode ser utilizada para a determinação da emissividade da fuligem, que em conjunto com os a emissão dos gases, serviria de base para os cálculos da emissão da radiação da chama. A expressão desenvolvida para a emissividade da fuligem é dada por:

$$\epsilon_s = 1 - \frac{15}{\pi^4} \int_0^{\infty} e^{-ax} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

sendo,

$$x = \frac{hc}{\lambda kT}$$

na qual,

$n + ink$  é o índice complexo de refração;

$f_v$  = fração volumétrica da fuligem;

c = velocidade da luz;

K = constante de Boltzmann;

L = variável de espaço;

h = constante de Planck;

T = temperatura.

Uma boa apresentação deste assunto é dada por Modest (2003), que o leitor poderá seguir para um melhor entendimento do assunto.

## 2.5. Correlações entre OEC, Fuligem, Radiação Térmica e NO<sub>x</sub>

Becker, H. A. e Liang, D. (1982) estudaram a emissão de radiação térmica e de fuligem em chamas abertas turbulentas difusas de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, variando as condições de operação desde a produção de convecção forçada no escoamento do ar até a condição de convecção livre. O parâmetro utilizado para a verificação do tipo de convecção imposta foi à taxa de Richardson (Ri). Tanto a concentração da emissão da fuligem, designada no trabalho por X<sub>S</sub>, como o resfriamento por radiação térmica emitida da chama (X<sub>R</sub>, parâmetro este que avalia a perda de calor por radiação), aumentam com Ri. Os autores comentaram que para regimes de Ri < 200 a contribuição da emissão de radiação pela fuligem é pequena. Isto indica que a energia radiante da chama, nestas condições, é mais influenciada pelas frações gasosas (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Todavia, os autores também avaliaram que a radiação devida à fuligem tende somente a depender da concentração desta na chama. Assim X<sub>R</sub> em chamas fuliginosas depende de X<sub>S</sub>.

Faeth, G.M. *et al.* (1989) comentaram que a modelagem da formação de fuligem em chamas é uma difícil tarefa porque é necessário contabilizar a interação entre a mistura de componentes causada pela turbulência, estrutura da chama, química da formação da fuligem e a radiação térmica.

Gore, J.P. e Jang, J.H. (1992) consideraram os efeitos da radiação transiente para a resolução da equação de entalpia total numa fração de mistura. Um simples, mas efetivo tratamento da radiação foi usado a partir de uma relação de estado da fração volumétrica da fuligem, baseada em dados experimentais. A taxa de dissipação da fração da mistura foi tratada

como parâmetro. Uma única estrutura de chama foi observada, envolvendo um ponto de inflexão na temperatura quando analisada a partir da fração da mistura, próximo da camada de fuligem formada na chama, identificando a influência da fuligem na participação da transferência de calor na chama.

Fairweather, M. et al. (1992) estudaram a formação da fuligem em chamas turbulentas pela interação do modelo apresentado por Leung et al. (1991) com o modelo de turbulência  $k-\epsilon$  e um modelo de combustão laminar. Os efeitos da radiação foram computados assumindo que uma fração fixa da energia química gerada pela combustão é perdida na fronteira via radiação térmica. Resultados experimentais obtidos em chamas não pré-misturadas de propano foram próximos às previsões do modelo.

Chen, S.L. et al. (1993) estudaram numericamente o efeito de atenuação do fluxo de calor por radiação causado pelo efeito barreira das partículas de fuligem, notadamente um meio dominante nos processos de absorção/emissão da radiação térmica. Os autores avaliaram que os efeitos de condução e convecção na chama não podem ser negligenciados. Através das análises executadas, foi concluído que:

- negligenciando os efeitos de condução na camada onde ocorre a fuligem, existiria uma superestimação do efeito barreira das partículas de fuligem;
- negligenciar a convecção resultaria em uma subestimação do efeito barreira;
- o efeito barreira seria mais significativo para combustíveis com maior tendência a produção de fuligem em comparação a combustíveis com menor tendência.

As patentes americanas nº 5.199.866 de Joshi, M.L. et al. (1993), nº 5.256.058 de Slavejkov, A.G. et al. (1993) e a de nº 5.346.390 de Slavejkov, A.G. et al. (1994) apresentam queimadores e métodos para a produção de chamas luminosas. Todas estas patentes utilizam a técnica de enriquecimento da combustão com  $O_2$ . Tem sido encontrado que alguns queimadores possuem baixa luminosidade para altas taxas de combustão. Chamas com baixa luminosidade, não possuem transferência de calor por radiação eficiente e produzem altas temperaturas de chama, ocasionando alta emissão de  $NO_x$ . As chamas cobertas nestas patentes estão limitadas a queimadores com formatos cilíndricos.

Já a patente americana nº 5.302.112 de Nabors Jr, J.K. *et al.* (1994) apresenta o desenvolvimento de um queimador que opera com uma menor emissão de  $\text{NO}_x$  e de particulado. O queimador opera com enriquecimento de  $\text{O}_2$ . Através de arranjos escalonados de mistura entre combustível e oxidante, os autores afirmam ter conseguido o controle da luminosidade da chama – indicativo de radiação térmica – e por consequência, o queimador seria capaz de operar com altas ou baixas temperaturas de chama, dependendo da aplicação desejada. Isto indica mais um aspecto do controle da radiação participante da fuligem (radiação luminosa) numa chama, em uma aplicação de aquecimento, em que altas produtividades devem estar alinhadas a baixa emissão de poluentes.

Kaplan *et al.* (1994) usaram o modelo de formação da fuligem de Moss *et al.* (1988) nos cálculos de uma chama aberta laminar, transitória e assimétrica de etileno/ar. O método de ordenadas discretas (DOS) foi usado para resolver a equação de radiação. Este mesmo trabalho foi modificado por Kaplan *et al.* (1996) com o uso de um modelo de combustão com relações de estado e aplicando variações do tempo de residência em chamas de metano/ar. Os resultados destacaram a importância do tempo de residência na formação de fuligem.

Zang, Z. e Ezekoye, O.A. (1995) estudaram a mesma formulação utilizada por Sivathanu, Y. R. e Gore, J.P. (1994), que acoplou o modelo de Leung *et al.* a um tratamento multi-raio da radiação, sendo a concentração das maiores espécies da combustão identificadas por relações de estado para chamas de acetileno/ar. Os autores encontraram que as previsões das relações de estado foram adequadas quando os efeitos da radiação são negligenciados. Isto mostra a importância da radiação na formação das espécies na chama.

Na patente americana nº 5.575.637. de Slavejkov *et al.* (1996) foi apresentado o desenvolvimento de um queimador que usa ar enriquecido, em que, segundo o autor, aumentaria a transferência de calor por radiação em faixas do espectro visível, em chamas de gás natural ou em outros combustíveis gasosos, devido a grande participação da fuligem neste mecanismo de transferência de calor. Além de um melhor efeito de transferência de calor por radiação, os autores informaram uma redução da emissão de  $\text{NO}_x$ , ocasionado pela redução da temperatura de chama decorrente da transferência de calor da chama. Os autores afirmaram que chamas

luminosas e não luminosas (produzidas pela emissão de radiação por  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ) produzem em torno de 15% e 6% da radiação no comprimento de onda entre 0,6 e 1,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Também seria importante notar que a radiação induzida pela fuligem não está limitada a faixa de 0,6-1,5  $\mu\text{m}$ , como também em maiores comprimentos de onda.

Zimberg, M.J. *et al.* (1998) simularam o estudo das interações entre turbulência, química de fuligem e efeitos da radiação térmica em uma chama difusa de acetileno/ar, caracterizada por uma chama extremamente radiante. O modelo foi desenvolvido através da avaliação dos parâmetros a seguir:

- (i) Efeito da turbulência: a mistura turbulenta das espécies na chama foi avaliada pelo Modelo Linear de Turbulência – LEM (*Linear Eddy Model*). Também foi usada para obter uma maior representatividade aos dados, a técnica estatística da função de densidade de probabilidade – PDF (*Probability Density Function*).
- (ii) Modelo da combustão: foi baseado em relação de estado desenvolvida a partir de dados experimentais de Gore, J.P. (1986). A utilização desta relação de estado permite diminuir as dificuldades na implementação de um modelo de cinética química de detalhamento que avalie as correntes de reação na turbulência. O principal objetivo deste modelo é identificar as concentrações das maiores espécies nos produtos da combustão.
- (iii) Modelo de formação da fuligem: foram usados dois modelos de formação. O primeiro baseado em dados experimentais apresentados por Gore, J.P. (1986) e Gore, J.P. e Faeth, G.M. (1987). O segundo envolve um modelo de cinética e transporte da fuligem apresentado por Leung *et al.* (1991), no qual foi usado o acetileno como espécie indicativa da nucleação da fuligem.
- (iv) Transferência de calor por radiação: o modelo apresentado foi estudado através da conservação da energia incluindo um termo de fonte/sorvedouro volumétrico,  $Q_{\text{rad}}$ , que avalia tanto aspectos de emissão quanto de absorção.  $Q_{\text{rad}}$  utilizado no estudo é baseado no modelo apresentado por Gore, J.P. e Jang, J.H. (1992), e, dado por:

$$Q_{\text{rad}} = Q_{\text{emitido}} + Q_{\text{absorvido}} = C_0 f_v (T_{\text{vizinhança}}^5 - T^5)$$

onde,

$C_0$  é uma constante do modelo de radiação igual a  $2,77 \times 10^{-7}$  kW/m<sup>3</sup>K<sup>5</sup> e  $f_v$  é a concentração da fuligem. A quinta potência na temperatura seria decorrente da dependência ao comprimento de onda do coeficiente de absorção da fuligem. Baseado nestes aspectos, os autores chegaram as seguintes conclusões:

- a simulação utilizando o LEM apresentou-se adequada para a avaliação das interações entre turbulência, e, o resfriamento por radiação da chama em regiões com alta formação da fuligem;
- a utilização de relações de estado para a concentração da fuligem, não permite ao modelo capturar os efeitos de difusão da fuligem;
- a negligência das flutuações da concentração da fuligem e da temperatura produzem grandes erros na predição do termo da fonte de radiação térmica.

Brookes, S.J. e Moss, J.B. (1999) também estudaram através de um modelo computacional a interação entre turbulência, radiação térmica e a formação da fuligem. O modelo executado apresentou resultados indicativos que a avaliação desta interação é fundamental para a predição da concentração da fuligem. O modelo trouxe bons resultados para a radiação emitida por gases, além de ter apresentado subestimação da predição da radiação térmica em decorrência da fuligem. Os autores indicaram que este erro pode estar ligado a alta dependência do modelo de emissão pela fuligem ao índice de refração das partículas de fuligem.

Bressloff, N.M. (1999) estudou a influência da fuligem quando empregado o método de soma dos pesos dos gases cinzas (WSGG) na resolução da equação de transferência de calor por radiação térmica (RTE). O mesmo comparou este método ao procedimento de solução de propriedade total (TP). O mesmo constatou que o método TP não gerou resultados satisfatórios para a predição da radiação térmica. A confiabilidade deste método só aumentou com o aumento da concentração da fuligem na chama. Já o método WSGG para a resolução da RTE, incorporando a soma de soluções separadas para cada espécie cinza, obteve boa confiabilidade, até mesmo com baixas concentrações de fuligem.

Desjardin, P.E., Frankel, S.H. (1999) estudaram através de uma simulação numérica a influência da formação da fuligem na emissão de calor por radiação térmica em uma chama de acetileno/ar. Foram utilizadas técnicas como o LES (*Large Eddy Simulation*), SGS (Smagorinsk Subgrid-Scale) para o modelo da combustão, e, para a resolução da transferência de calor por radiação térmica pela fuligem (*luminous thermal radiation from soot*) foi utilizado o método de ordenadas discretas (DOM). Os resultados indicaram que não se deve negligenciar a interação entre a turbulência e a radiação, já que esta negligência traz avaliações subestimadas. Também os resultados apontam o resfriamento da chama pela radiação, causando pontos de inflexão na distribuição de temperatura, em regiões com alta concentração de fuligem.

Wang, L. *et al.* (2002) avaliou a proposição de patente, já descrita anteriormente, de Slavejkov *et al.* (1996) de um projeto de queimador que possibilita o aumento artificial da fuligem e em consequência a perda de calor por radiação da chama e a redução de emissão de NO<sub>x</sub>. Para esta avaliação, os autores utilizaram o teor de 30% de O<sub>2</sub> no oxidante. Para esta condição, a avaliação numérica executada apresentou resultados que sugerem que a implementação da formação da fuligem pode ser uma ferramenta efetiva na estratégia de redução de redução de NO<sub>x</sub> e maximização da transferência de calor.

Hwang, S.S. e Gore, J.P. (2002) elaboraram um estudo experimental em que foram analisadas as características da combustão e da radiação térmica em chamas de metano/ar e de metano/oxigênio, identificando o papel da fuligem na radiação. Os autores trabalharam com um queimador que possibilitava o desenvolvimento de quatro tipos de chamas, a partir do escoamento de combustível e oxidante em vários tubos concêntricos, sendo:

- (i) chama com difusão normal: nesta configuração, somente o combustível escoa num tubo central, dentro de uma atmosfera de ar (chama aberta);
- (ii) chama com difusão anular: o combustível escoa no primeiro tubo concêntrico externo ao tubo central, ainda dentro de uma atmosfera de ar;
- (iii) chama com difusão anular de O<sub>2</sub>: o combustível escoa no tubo central enquanto O<sub>2</sub> escoa no primeiro tubo concêntrico ao tubo central;
- (iv) chama com difusão inversa: o O<sub>2</sub> escoa no tubo central e o combustível escoa no primeiro tubo concêntrico ao tubo central.

O fluxo de calor por radiação foi medido por um radiômetro com faixa de 0,60 a 30,0  $\mu\text{m}$  e sensibilidade de 0,20 mW/mm<sup>2</sup>. Por restrição, o ângulo de vista do radiômetro foi de 7,5 usando uma restrição de vista com resfriamento a água, onde somente a radiação da chama foi medida. Para a caracterização da distribuição da fuligem que contribui com a transferência de calor por radiação, os autores usaram a técnica de incandescência induzida por laser (LII). Foram utilizadas propriedades estatísticas para a intensidade da radiação, como a função de densidade de probabilidade (PDF) e a função densidade de potência espectral (PSD), para melhor explicar o fenômeno da radiação. A partir da comparação dos resultados encontrados nas chamas estudadas, os autores constataram que:

- a chama inversa de metano/O<sub>2</sub> é mais efetiva na geração de fluxo de calor intenso, comparado a chama de difusão normal de metano/O<sub>2</sub>;
- foi verificado que a PDF da fuligem nas chamas de metano/O<sub>2</sub> representam uma distribuição gaussiana, enquanto que a chama de metano/ar apresenta uma distribuição log-normal. Os autores atribuíram este comportamento a existência de uma distribuição uniforme da concentração da fuligem na parte luminosa da chama, nas configurações de metano/O<sub>2</sub>;
- dos resultados de PSD, instabilidades são observadas nas chamas de metano/ar causadas pelos efeitos de vizinhança dos produtos de combustão aquecidos. Nas chamas de metano/O<sub>2</sub> este efeito não foi verificado, decorrente do escoamento paralelo forçado e do menor comprimento da chama confinando as regiões de altas temperaturas, nas regiões de alta velocidade próximas a saída do queimador, não permitindo o efeito vizinhança.

Também Hwang, S.S. e Gore, J.P. (2002) estudaram experimentalmente a combustão de metano e as características da radiação em chamas difusas inversas enriquecidas com O<sub>2</sub>. Foi contatado que a utilização do oxigênio associada à configuração da chama inversa causou um aumento do fluxo de radiação térmica. Os resultados sugerem que a utilização de chamas inversas com O<sub>2</sub> podem trazer uma economia de 36% em consumo de combustível em queimadores que usam gás natural.

Wang, L. *et al.* (2002) estudaram a influência da combustão intensificada com O<sub>2</sub> (OEC) na formação da fuligem, radiação térmica e nas características de emissão de poluentes, em especial, especificamente de CO e NO<sub>x</sub>, em chamas turbulentas de propano, gás natural e eteno. A concentração de fuligem foi calculada a partir dos dados experimentais pela técnica de extinção da luz de laser (LLE) utilizada primeiramente com este objetivo por Kent e Bastin (1984). Kent e Bastin (1984) encontraram que, na ausência de medições simultâneas detalhadas da concentração da fuligem, velocidade e temperatura, o uso da concentração equivalente da fuligem a partir da técnica de LLE apresentou-se como uma forma mais precisa de diferenciação das características de formação da fuligem em chamas turbulentas. As medições de radiação térmica no trabalho de Wang foram feitas usando um radiômetro com ângulo de vista de 150°. As medições do fluxo radiante foram feitas em intervalos de 10 mm ao longo do comprimento da chama. Os autores também avaliaram o problema abordado através de uma análise numérica. O modelo utilizado foi o Lagrangiano de Estágio Duplo (TSL) de Braodwell e Lutz (1998), sendo modificado para atender as características do problema analisado. O modelo de formação da fuligem utilizado foi de Appel *et al.* (2000). Foram também aplicados os modelos de aproximação diferencial (P1) e o método de ordenadas discretas (S2) apresentados por Modest, F. (1993) para os cálculos da radiação térmica no modelo desenvolvido.

Os resultados encontrados pelos autores para a formação da fuligem apresentaram valores maiores de concentração na faixa de 30 a 40% de teor volumétrico de O<sub>2</sub> no oxidante. Os autores concluíram que as perdas por radiação em chamas turbulentas aumentam com o enriquecimento de O<sub>2</sub> devido ao aumento da temperatura da chama. O tipo de combustível e a velocidade afetariam a radiação na chama primeiramente através da influência destes parâmetros no tempo de residência, e, na formação da fuligem, com menor intensidade. Os autores concluíram também, a partir da contribuição da fuligem na radiação, que o valor máximo de contribuição foi na faixa de 15%, numa faixa de enriquecimento com O<sub>2</sub>, de 9 a 14%. A contribuição em chamas com baixa velocidade seria menor do que em chamas com alta velocidade. Com a utilização de O<sub>2</sub> puro esta contribuição seria bastante reduzida.

Outra conclusão importante citada foi que o modelo TSL apresentou-se adequado, apesar de algumas previsões inadequadas, para ser utilizado como uma ferramenta de engenharia associada a parâmetros básicos de chama.

Já sobre a formação de  $\text{NO}_x$ , os autores concluíram que há uma grande dependência entre o  $\text{NO}_x$  e a OEC. A emissão de  $\text{NO}_x$  aumentou substancialmente com o teor de  $\text{O}_2$  tendo um máximo a 55% e caindo rapidamente a zero a partir desta inflexão. Para o propano, as chamas com alta quantidade de movimento produziriam mais  $\text{NO}_x$  do que chamas com baixa quantidade de movimento.

Wang, L. *et al.* (2005) elaboraram um estudo computacional baseado na fluidodinâmica computacional (CFD) da interação entre fuligem, radiação térmica e emissão de  $\text{NO}_x$  em chamas turbulentas difusas enriquecidas com  $\text{O}_2$ , utilizando como combustível o propano. Os autores fizeram um modelo estruturado da dinâmica da turbulência, acoplada ao mecanismo químico de formação da fuligem e de  $\text{NO}_x$ , além do modelo de transferência de calor por radiação. Aqui vale ressaltar os modelos de formação de fuligem e de radiação utilizados no trabalho. O modelo seguido de formação da fuligem, avaliando desde o crescimento à oxidação desta, foi o de Wang e Frencklach (1997), que associado à equação mestra de Smoluchowski de momentum (apresentada por Frencklach, M. 2002), forneceu a evolução da distribuição das partículas de fuligem, além de sua dinâmica.

Já o modelo de radiação apresentado foi avaliado de duas formas, baseado em formulação apresentada por Modest, M.F. (2003):

i) considerando tanto a fuligem como as espécies gasosas como espécies cinza. Com isso todo o meio participante da radiação é considerado cinza. Então, A energia radiante líquida é dada por:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot q_R &= \int_0^\infty \kappa_\eta (4\pi I_{b\eta} - \int_{4\pi} I_\eta d\Omega) d\eta \\ &= \int_0^\infty \kappa_\eta (4\pi I_{b\eta} - G_\eta) d\eta\end{aligned}$$

ii) considerando o meio composto por fuligem (corpo cinza) e as espécies gasosas não cinzas. Para tanto foi utilizado o método FSK (*Full Spectrum Coeficient Absorption*). A energia radiante líquida é dada pela equação a seguir:

$$\nabla \cdot q_R = \int_0^1 \kappa (4\pi a I_b - G_g) d_g$$

Os resultados mostraram que a fuligem e as espécies gasosas radiantes são distribuídas em separado na chama, e, esta segregação do meio radiante afeta fortemente o fluxo de calor radiante, a estrutura e temperatura da chama, além da emissão de NO<sub>x</sub>. A radiação da fuligem (considerada no trabalho como um corpo cinza) diminui a temperatura da chama e reduz substancialmente a formação de NO<sub>x</sub>, em especial na região de topo da chama. Os efeitos da radiação das espécies gasosas, não consideradas cinzas, são importantes até mesmo com a presença da radiação ocasionada pela fuligem, e, devem ser considerados para a correta avaliação do fluxo de calor por radiação. Foi concluído que a partir dos valores encontrados para a formação de NO<sub>x</sub> e radiação, confirmado a extrema sensibilidade entre o NO<sub>x</sub> e a temperatura de chama, é justificado a criação de um modelo detalhado para a radiação em chamas enriquecidas com O<sub>2</sub>, analisando os efeitos da intensificação da combustão com o O<sub>2</sub>. Os autores afirmaram que tanto a radiação da fuligem como a das espécies gasosas são requeridas para a adequada predição da formação da fuligem e de NO<sub>x</sub>.

Mungekar, H.P. e Atreya, A. (2006) estudaram a interação entre a adição de oxigênio na corrente de combustível metano, a formação da fuligem e na radiação térmica em chamas contracorrente pré-misturadas. Os autores encontraram resultados neste tipo de configuração que indicam um aumento da transferência de calor por radiação acompanhada do aumento da formação da fuligem. Esta tendência de aumento é intensificada com a maior adição de O<sub>2</sub>.

Andersson, K. *et al.* (2008) avaliaram a influência da OEC na formação de fuligem em chamas confinadas de propano. O O<sub>2</sub> foi pré-misturado no ar de combustão junto com gases de recirculação. Os resultados mostram que o uso da OEC associada a recirculação de CO<sub>2</sub> aumentaram a formação de fuligem além de implementar a radiação térmica.

Watanabe, H. *et al.* (2008) simularam numericamente chamas laminares em contracorrente com combustível líquido, analisando os efeitos da radiação térmica nas características das chamas e na formação da fuligem. N-decano (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) foi usado como combustível líquido, e, a formação

da vaporização foi calculada pelo método de Lagrange. Os resultados mostraram que a radiação afeta fortemente o comportamento da chama como também a formação da fuligem. Sem o modelo de radiação, a temperatura da chama e a concentração da fuligem são superestimadas. A fuligem é formada na região de difusão da chama, e sua emissão da radiação aumenta com o aumento da taxa de equivalência do combustível. Esta tendência foi validada com o comportamento luminoso das chamas observadas nos experimentos realizados.

Não foram identificados na literatura trabalhos com correlações entre a formação de fuligem, radiação térmica, OEC e a emissão de aldeídos.

## **2.6. Regulação de Emissões Atmosféricas**

Para a avaliação da eficiência ambiental de queimadores é necessário o conhecimento de aspectos de regulação de emissões atmosféricas existentes. Como um dos focos deste trabalho decorre do controle de emissões de  $\text{NO}_x$ , serão apresentadas as regulações existentes no país para o controle deste poluente, como também as existentes nos Estados Unidos e Europa.

### **2.6.1. Regulação Nacional e Referências Internacionais**

A regulação das emissões atmosféricas no Brasil é estabelecida pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). O controle de emissões de  $\text{NO}_x$  no país se iniciou em junho de 1989 com a resolução CONAMA n° 5 que instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar, o “PRONAR”.

Logo depois, a resolução n° 3 de junho de 1990 veio ampliar o número de poluentes que deviam ser monitorados, estabelecendo os seus limites aceitáveis, com o objetivo de garantia da qualidade do ar. A mesma resolução também define os níveis de atenção, alerta e emergência, em que os Estados, responsáveis pelo monitoramento, devem se basear para o controle da qualidade do ar. No uso do  $\text{NO}_x$ , o limite estabelecido para a sua concentração na atmosfera é, para a média de uma hora  $1.130 \text{ mg/m}^3$ .

Em dezembro de 1990 a resolução nº 8 veio estabelecer os limites máximos de emissão atmosférica para processos de combustão em fontes fixas instaladas após esta resolução, como caldeiras e fornos, as quais se resumem a emissão de partículas totais e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Esta resolução não estabelece limites de controle para fontes fixas, já instaladas antes da publicação desta resolução.

Negri (2002) questiona a omissão do controle de NO<sub>x</sub> nesta resolução, já que os Estados Unidos e Comunidade Européia estabelecem para sistemas maiores que 70MW limites de emissão de 544 e 505 g/10<sup>6</sup> kcal (em torno de 234 e 218 ppm), muito mais restritivo que ao estabelecido na resolução.

Furtado (2007) declara que apesar de avanços inegáveis no controle ambiental no país, existe muito que fazer neste campo já que uma regulação para o controle de emissões de fontes fixas que inclui o NO<sub>x</sub>, só foi publicada em diário oficial em janeiro de 2007. O mesmo está se referindo a resolução CONAMA nº 382, na qual se estabeleceu os limites máximos de emissões de poluentes oriundos de fontes fixas no país.

Nesta resolução são definidos os limites e emissões para material particulado, CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> entre outros poluentes. As fontes fixas são divididas de acordo com o segmento industrial, como por exemplo, equipamentos de geração de calor, de refino de petróleo, e, do segmento de produção de papel e celulose. Foram regulamentadas cinqüenta e duas fontes fixas de treze tipos de indústrias. Na tabela 2.2 é apresentada a regulação para a emissão de poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor a partir da queima de óleo combustível.

Já na tabela 2.3 são apresentados os limites estabelecidos na resolução para processos de geração de calor com a queima de gás natural. Como pode ser verificado, os limites de emissão de NO<sub>x</sub> variam entre 200 a 1.600 mg/Nm<sup>3</sup> (em torno de 180 a 1.440 ppm).

No Brasil, o Estado do Paraná é considerado o que possui uma legislação mais restritiva quanto a emissões atmosféricas. Esta legislação é orientada pela resolução nº 054 de 2006 da Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA). Todavia, no que se refere ao limites de emissão de  $\text{NO}_x$  a resolução não é mais restritiva que a Resolução nº 382 do CONAMA para a queima de gás natural. Há uma maior restrição para a queima de óleo combustível em que os limites de emissão de  $\text{NO}_x$  são entre 620 e 820 mg/Nm<sup>3</sup>.

Tabela 2.2. Limites de emissão para processos de geração de calor a partir da queima de óleo combustível.

<b>Potência térmica nominal (MW)</b>	<b>Material particulado</b>	<b><math>\text{NO}_x</math> (como <math>\text{NO}_2</math>)<sup>(1)</sup></b>	<b><math>\text{SO}_x</math> (como <math>\text{SO}_2</math>)<sup>(1)</sup></b>
Menor que 10	300	1.600	2.700
Entre 10 e 70	250	1.000	2.700
Maior que 70	100	1.000	1.800

(1) os resultados são expressos na unidade de concentração de mg/Nm<sup>3</sup>, em base seca e 3% de excesso de oxigênio.

Tabela 2.3. Limites de emissão para processos de geração de calor a partir da queima de gás natural.

<b>Potência térmica nominal (MW)</b>	<b><math>\text{NO}_x</math> (como <math>\text{NO}_2</math>)<sup>(1)</sup></b>
Menor que 70	320
Maior ou igual a 70	200

(1) os resultados são expressos na unidade de concentração de mg/Nm<sup>3</sup>, em base seca e 3% de excesso de oxigênio.

Segundo Furtado (2007) os limites europeus para a emissão de NO<sub>x</sub> variam entre 100 a 200 mg/Nm<sup>3</sup> (em torno de 90 a 180 ppm). Isto mostra o quanto à regulamentação brasileira pode ser mais restritiva, por exemplo, para os sistemas de geração de calor, evitando os impactos gerados pelo NO<sub>x</sub>, como o ozônio troposférico e o *smog* fotoquímico.

Na Tabela 2.4 são apresentados os limites de emissões mais restritivos da resolução nº 382 para o poluente NO<sub>x</sub>. Estes são estabelecidos para as emissões de turbinas a gás para a geração de energia elétrica.

Tabela 2.4. Limites de emissão para processos de geração de energia elétrica através de turbinas a gás.

Turbina por Tipo de Combustível	Material particulado	NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> ) <sup>(1)</sup>	CO <sup>(1)</sup>	SO <sub>x</sub> (como SO <sub>2</sub> ) <sup>(1)</sup>
Gás natural	Não aplicável	50	65	Não aplicável
Combustíveis líquidos	50	135	Não aplicável	200

(1) os resultados são expressos na unidade de concentração de mg/Nm<sup>3</sup>, em base seca e 15% de excesso de oxigênio.

Com o que foi discutido neste contexto, percebe-se uma falta de rigor no controle de emissões de NO<sub>x</sub> no país. Com a maior demanda pelo uso de gás natural no país, como uma segunda fonte para a produção de energia elétrica no país através das termoelétricas, e, pela existência de grandes indústrias de processo contínuo na matriz produtiva nacional, uma legislação com caráter mais restritivo poderia promover o desenvolvimento e/ou utilização de melhores processos de controle de emissão de NO<sub>x</sub>.

## **Capítulo 3**

### **Apresentação do Dispositivo Experimental**

Neste capítulo é apresentado o dispositivo experimental utilizado para a realização da pesquisa. O procedimento experimental está detalhado no próximo capítulo.

O esquema do dispositivo está mostrado na Figura 3.1. A Figura 3.2 apresenta a vista geral da instalação.

Para facilitar a apresentação do sistema, ele será dividido em três partes:

- Sistema de Alimentação dos Gases;
- Equipamento de Pré-Mistura e Queima, e
- Instrumentação.

#### **3.1. Sistema de Alimentação dos Gases**

O sistema de alimentação dos gases é composto de quatro linhas de gases:

- Linha de gás natural (GN).
- Linha de Acetileno ( $C_2H_2$ ) (opcional).
- Linha de ar.
- Linha de oxigênio ( $O_2$ ).

- A linha GN fornece o gás natural que alimenta a câmara de combustão. O gás é armazenado em cilindro pressurizado e alimenta a câmara através de linhas de aço carbono com diâmetro de  $\frac{1}{2}$  polegada. Um regulador de pressão do cilindro da marca WIKA, possuindo escala de 0-31,0 MPa, manométrica, indica a pressão no cilindro e com escala de 0-1,4 MPa, também manométrica, a pressão de saída do gás.
- A linha do acetileno fornece o gás combustível acetileno que também alimenta a câmara de combustão. O gás é armazenado em cilindro pressurizado e alimenta a câmara através de linhas de aço carbono com diâmetro de  $\frac{1}{2}$  polegada. Um regulador de pressão do cilindro da marca Rapidox, possuindo escala de 0-4,0 MPa, manométrica, indica a pressão no cilindro e com escala de 0-0,25 MPa, também manométrica, a pressão de saída do gás.
- A linha de ar transporta o ar que alimenta o pré-misturador ar-oxigênio que gera o ar enriquecido para formar a barreira coaxial ao redor da chama. O ar é comprimido e alimentado até o queimador através de um compressor parafuso com pressão manométrica de 0,7 MPa. A pressão de trabalho pode ser regulada entre 0-0,7 MPa através de regulador de pressão modelo LFRD-MIDI de fabricação Festo.
- A linha de oxigênio alimenta o pré-misturador para a geração do ar enriquecido. O oxigênio é armazenado em cilindro pressurizado, sendo transportado em tubulação de aço carbono com diâmetro de  $\frac{1}{2}$  polegada. O regulador de pressão do cilindro, da marca WIKA, possui escala de 0-31,0 MPa, manométrica, para indicação de pressão no cilindro e escala de 0-1,6 MPa, manométrica, para a pressão de saída do oxigênio.

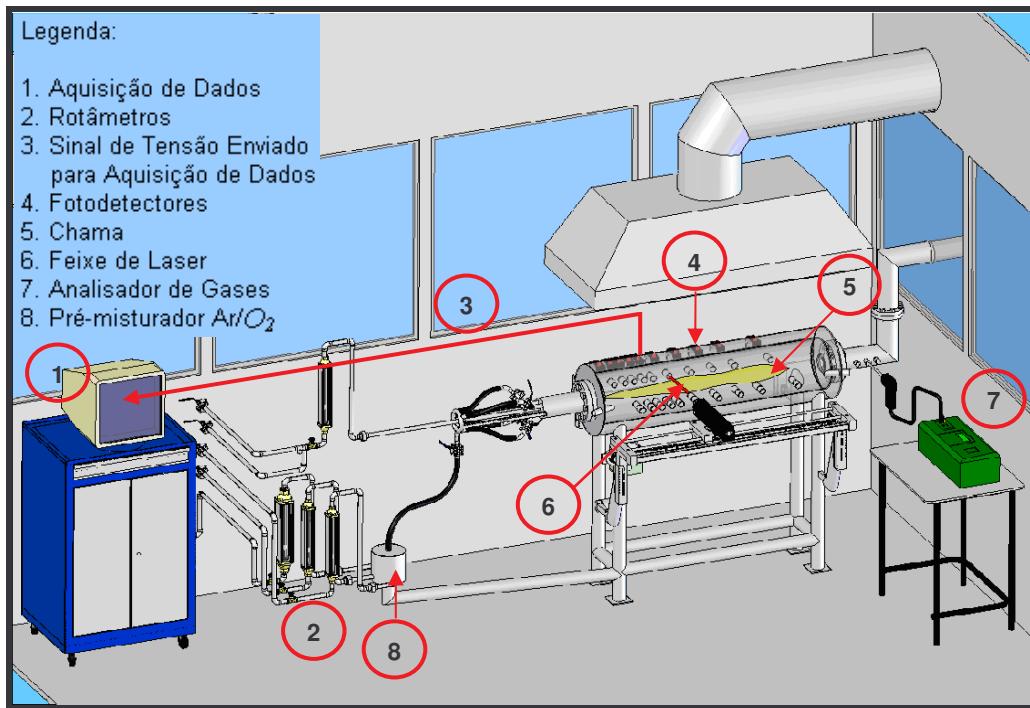


Figura 3.1: Esquema do Dispositivo Experimental.



Figura 3.2: Vista Geral da Instalação.

### 3.2. Equipamentos de Pré-Mistura e Queima

São três os equipamentos considerados nesta seção:

- Pré-Misturador de Enriquecimento.
- Queimador – QM1.
- Câmara de Combustão.

#### 3.2.1. Pré-Misturador de Enriquecimento

O pré-misturador de enriquecimento foi concebido para enriquecer com oxigênio o ar fornecido da linha de alimentação para o sistema de queima de combustível. Ele foi confeccionado com aço carbono, possuindo três conexões em rosca também em aço carbono, sendo três bocais de alimentação de ar, oxigênio e nitrogênio (para limpeza e inertização) e um para a descarga de ar enriquecido, conforme a Figura 3.3. A mistura e homogeneização do oxigênio com o ar é realizada dentro do pré-misturador através de chicanas montados em seu corpo.



Figura 3.3: Vista do Dispositivo de Enriquecimento do Ar de Combustão.

### 3.2.2. Queimador

O queimador em questão foi concebido para a queima de gás natural e acetileno nas diversas condições propostas por este experimento. O equipamento foi confeccionado em aço carbono, possuindo uma entrada para o combustível, e quatro entradas para o ar ou ar enriquecido que irá constituir o oxidante para a queima. O queimador é do tipo lança com um diâmetro de 5 mm, permitindo que o equipamento opere na região de transição do escoamento laminar para o turbulento. O oxidante é admitido no queimador através de quatro entradas igualmente distribuídas em seu diâmetro, que escoará coaxialmente à admissão de combustível. A potência do queimador é de 9,76 kW, calculada a partir do produto entre a vazão mássica e poder calorífico inferior do gás natural.

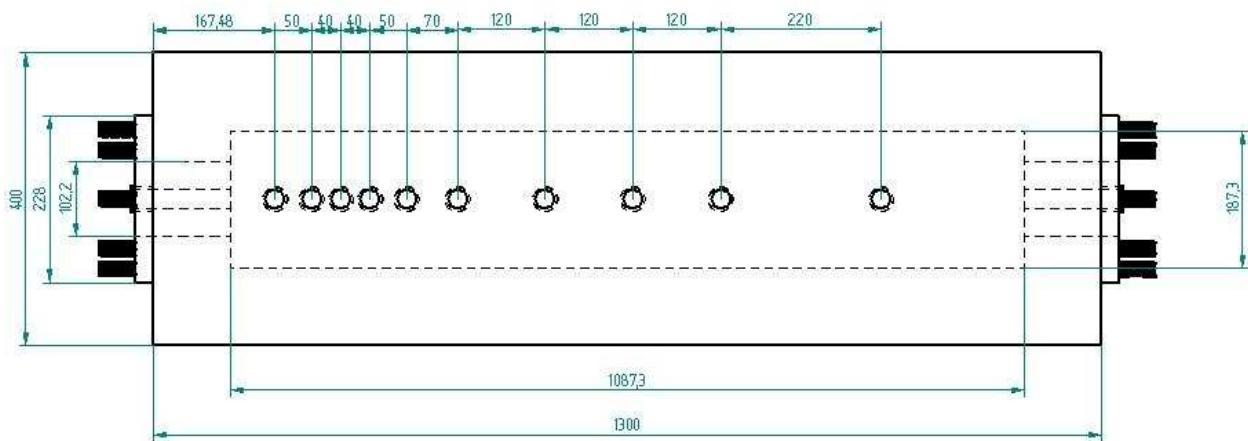
A Figura 3.4 apresenta o queimador em questão. O mesmo está associado a uma câmara de combustão, na qual a chama se desenvolve de forma confinada, ou seja, sem a interferência do ambiente externo.



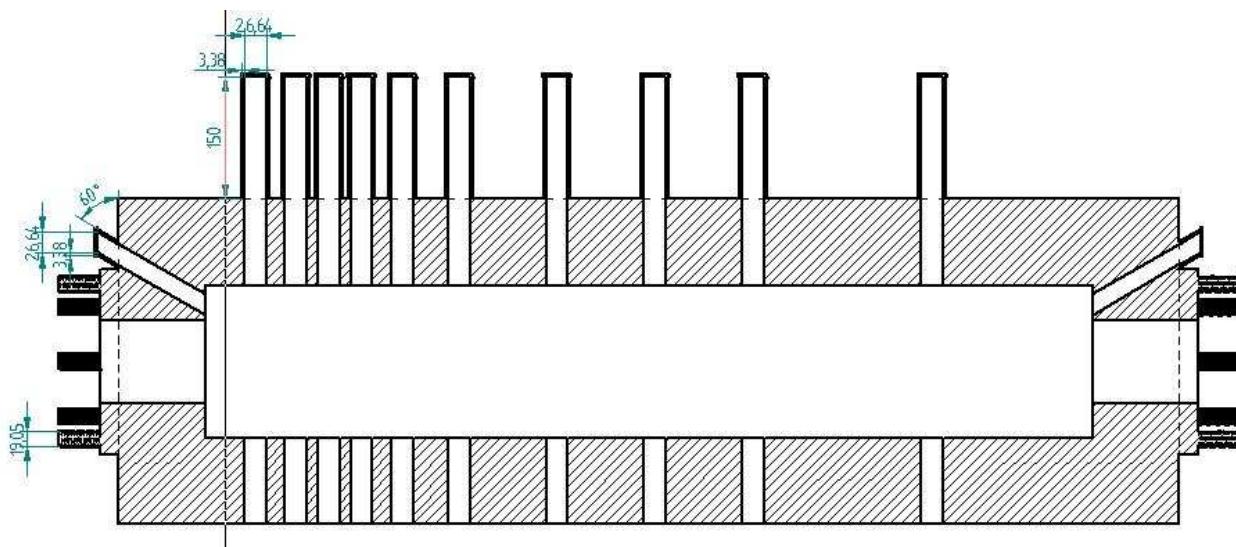
Figura 3.4: Vista do Queimador de Gás Natural.

### 3.2.3. Câmara de Combustão

A câmara de combustão foi fabricada em aço carbono e disposta horizontalmente. Possui isolamento térmico do tipo manta cerâmica com densidade de  $128 \text{ kg/m}^3$ . No corpo da câmara são dispostos dez pontos para a medição da concentração da fuligem e radiação térmica. A mesma possui uma descarga de gases de exaustão para a atmosfera, com três posições de amostragem para a coleta e análise dos gases. A Figura 3.5 apresenta o esquema da câmara. Já na Figura 3.6. temos uma vista da câmara de combustão em questão e dos pontos de medição da concentração da fuligem e radiação. Como exemplo, alguns destes pontos foram identificados (1, 5 e 7).



(a) Vista Longitudinal



(b) Vista de Topo

Figura 3.5: Esquema da Câmara de Combustão.

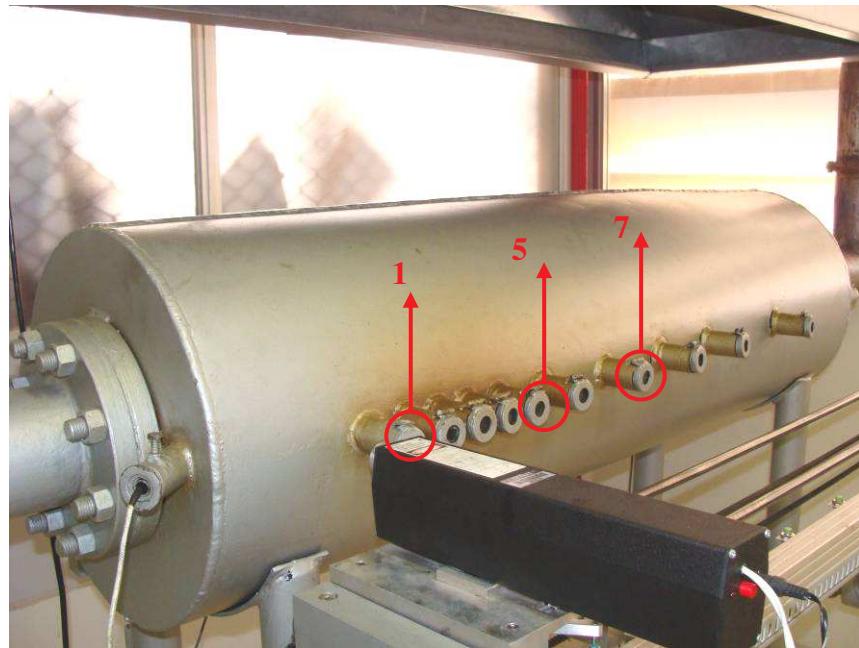


Figura 3.6: Vista da Câmara de Combustão.

No Apêndice I é apresentado o dimensionamento da câmara de combustão e os acessórios associados a esta.

### 3.3. Instrumentação

A instrumentação do trabalho em questão é composta de um sistema de medição da concentração de fuligem e de sua radiação térmica; de medição de vazão; e, mais dois para a medida da concentração de  $\text{NO}_x$  e aldeídos nos gases de exaustão.

O sistema de medição da concentração fuligem é composto por um laser, fotodetectores, radiômetro e aquisição de dados. Já o sistema de medição da concentração de  $\text{NO}_x$  é composto de um analisador de gases comercial. A este é integrado um termopar que monitora a temperatura dos gases numa faixa de -40 a 800°C com precisão de  $\pm 0,3$  °C. A quantificação de aldeídos foi realizada através da análise em cromatógrafo a líquido.

### 3.3.1. Laser

O laser utilizado para medir a concentração da fuligem na chama é do tipo He-Ne, com potência de 3mW. O laser foi montado na bancada experimental permitindo seu movimento horizontal, através de um dispositivo mecatrônico que é controlado de forma automática, de sorte que fosse medida a concentração da fuligem ao longo do comprimento da chama confinada cruzando o eixo vertical do queimador em dez pontos definidos. O sistema mecatrônico permite uma medição automática e contínua dos dez pontos de medição ou uma medida através do modo semi-automático com a medição específica de um ponto desejado. No Apêndice IV são apresentadas as placas eletrônicas utilizadas para o funcionamento do sistema.

O laser é fabricado pela Meredith Instruments. O laser montado no sistema mecatrônico é apresentado na Figura 3.7. Na Figura 3.8. temos uma visão da interface de controle do dispositivo mecatrônico.



Figura 3.7: Vista do Laser montado no Sistema de Movimentação Horizontal.



Figura 3.8: Vista da Interface de Controle do Dispositivo Mecatrônico.

### 3.3.2. Fotodetectores

Os fotodetectores são componentes eletrônicos que transformam um sinal de radiação (luz) em um sinal de tensão. Estes têm o objetivo de medir o sinal do laser que emerge da chama para o cálculo da intensidade de luz absorvida para a medida indireta da concentração da fuligem.

Para tanto nestes fotodetectores são montados filtros com o mesmo comprimento de onda do laser, impedindo a interferência no sinal pela radiação emitida pela chama. Os sinais gerados são transmitidos para um sistema de aquisição de dados. Os fotodetectores são apresentados na Figura 3.9.

### 3.3.3. Rotâmetros

A medição de vazão, especificando as condições de teste no experimento, tanto para o gás natural, ar e oxigênio, foi controlada através de rotâmetros. Os rotâmetros possuem o ar como referência. Para a utilização dos gases em questão foram feitas as correções de densidade para a

correta medição de vazão. Suas características técnicas são apresentadas na Tab. 3.1. Os rotâmetros em questão são apresentados na Figura 3.10.

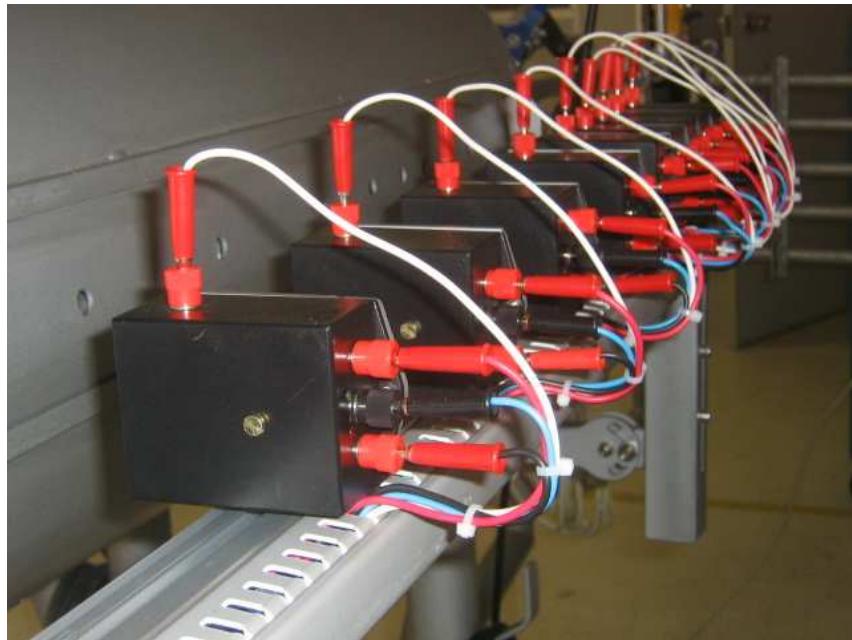


Figura 3.9: Vista dos Fotodetectores.

Tabela 3.1. Características Técnicas dos Rotâmetros.

Rotâmetro	Uso	Fabricante	Gás Referência	Faixa de Vazão	Incerteza
1	Ar	OMEL	Ar 25°C 7bar	0-500 L/min	± 2,5 L/min
2	Ar	OMEL	Ar 22,5°C 7bar	0-1.000 L/min	± 2,5 L/min
3	O <sub>2</sub>	OMEL	Ar 25°C 7bar	0-300 L/min	± 2,5 L/min
4	Gás Natural e Acetileno	OMEL	Ar 25°C 7bar	0-100 L/min	± 0,5 L/min



Figura 3.10: Vista dos Rotâmetros.

### 3.3.4. Radiômetro

A medição do fluxo de radiação térmica foi executada através de um dispositivo de medição desta grandeza conhecido como radiômetro. O mesmo foi fabricado para detectar radiação na faixa espectral de 0,6- 3  $\mu\text{m}$ , a qual tem participação dominante da fuligem neste modo de transferência de calor. O elemento de detecção (janela) é construído em safira, sendo resfriado com água e protegido de impurezas por um jato de ar. O ângulo de vista é 150°. A faixa de medição é de 0- 10  $\text{kW/m}^2$  com uma incerteza de 3%. Todavia, foram conseguidas medições por extrapolação até valores próximos de 30  $\text{kW/m}^2$  já que os sinais de tensão identificados no instrumento foram maiores que os verificados na calibração em bancada pelo fabricante. A confirmação dos valores de saída do radiômetro foi feita a partir de voltímetro digital calibrado. Os sinais gerados no radiômetro são transmitidos para um sistema de aquisição de dados. O

radiômetro é de fabricação pela MEDTHERM modelo 64P-1-22. O mesmo é apresentado na Figura 3.11.



Figura 3.11: Vista do Radiômetro.

### 3.3.5. Aquisição de Dados

Para a coleta e processamento dos dados coletados para o cálculo da concentração de fuligem e a medição do fluxo de radiação, foi utilizada uma plataforma de aquisição de dados da National Instruments denominada Compact Dek, modelo cDAQ-9172 com módulo NI-9205. Nesta, os dados de sinais do laser e do radiômetro são coletados automaticamente em cada posição de medição. A incerteza de medição estabelecida pelo fabricante é da ordem de 1%. A plataforma em questão é apresentada na Figura 3.12. Já na Figura 3.13 temos uma visualização da tela do sistema de aquisição.

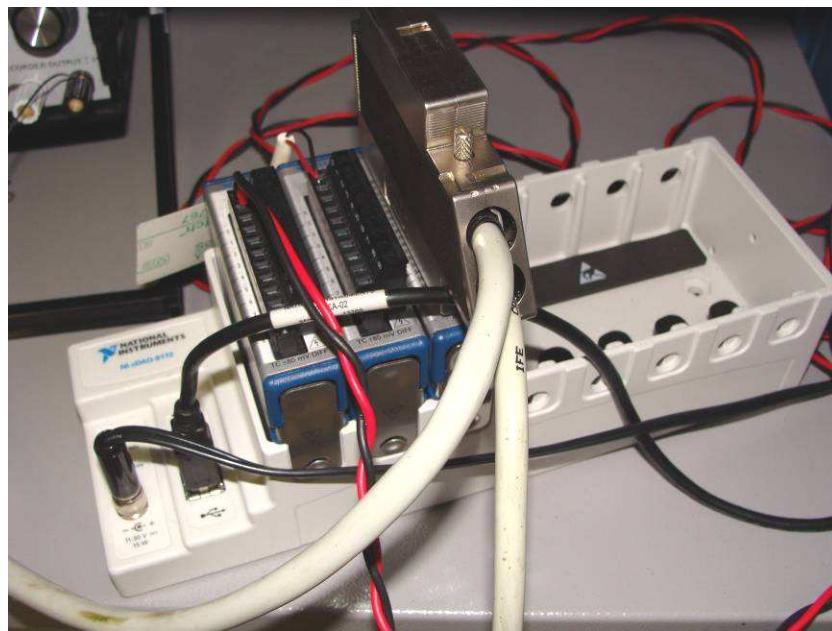


Figura 3.12: Vista do Sistema de Aquisição de Dados.

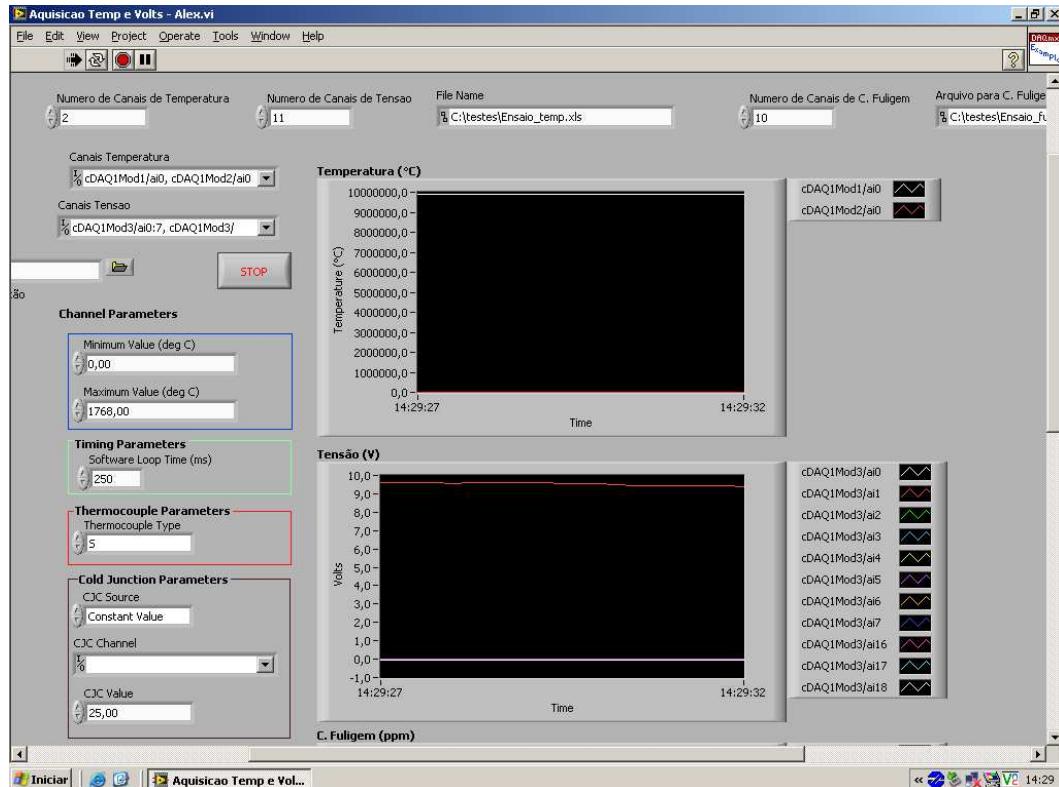


Figura 3.13: Vista da Tela do Sistema de Aquisição de Dados.

### 3.3.6. Analisador de Gases

O analisador de gases é do tipo portátil com células de medição. O instrumento é do modelo TEMPSET 100 de fabricação da Telegan Monitoring Ltd. Este permite a medição dos seguintes gases na exaustão: oxigênio ( $O_2$ ), monóxido de Carbono (CO), óxidos de nitrogênio -  $NO_x$  (óxido nítrico - NO e dióxido de nitrogênio -  $NO_2$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ). A medição de interesse deste trabalho ficou restrita ao  $NO_x$ , que é o foco do trabalho. Na Tabela 3.2 é apresentada a faixa de medição e faixa de incerteza.

Tabela 3.2. Características Técnicas do Analisador de Gases.

Gás Monitorado	Faixa de Medição	Incerteza
Oxigênio ( $O_2$ )	0-25%	$\pm 0,2\%$
Monóxido de Carbono (CO)	0 – 10.000 ppm	$\pm 5$ ppm
Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ) - calculado	0 – 99,9%	$\pm 0,2\%$
Óxido Nítrico (NO)	0 – 1.000 ppm	$\pm 5$ ppm
Dióxido de Nitrogênio ( $NO_2$ )	0 – 200 ppm	$\pm 5$ ppm
Dióxido de Enxofre ( $SO_2$ )	0 – 2.000 ppm	$\pm 5$ ppm
Sulfeto de Hidrogênio ( $H_2S$ )	0 – 200 ppm	$\pm 5$ ppm

Para confirmação da calibração informada pelo fabricante, foram realizados ensaios em laboratório para a análise de incerteza da medição de NO e NO<sub>2</sub>. O método utilizado nos ensaios é apresentado na análise da incerteza da concentração de NOx do Apêndice II.

Na Figura 3.14 temos uma visão do analisador de gases em questão e seus acessórios.



Figura 3.14: Vista do Analisador de Gases.

### 3.3.7. Sistema de Amostragem de Aldeídos

O sistema de amostragem apresentado na Figura 3.15 foi utilizado para a coleta de formaldeído e acetaldeído presentes nos gases de exaustão na saída da câmara. A identificação e quantificação desses compostos foram feitas em um cromatógrafo a líquido acoplado a detector de absorção no ultravioleta-visível (HPLC-UV/VIS).

O sistema de amostragem era formado por regulador de vazão do tipo rotâmetro, frascos borbulhadores contendo a solução derivatizante de 2,4-dinitrofenilhidrazina e bomba de vácuo. Os gases provenientes da saída da câmara eram succionados pela bomba de vácuo, a uma vazão de 0,4L/min durante cinco minutos, e borbulhados na solução do reagente derivatizante 2,4-dinitrofenilhidraniza, para reação e formação das respectivas hidrazonas. Após a coleta as soluções eram transferidas para balão volumétrico, avolumadas para 10mL com acetonitrila e guardadas em refrigerador até o momento da análise.

A separação foi feita em coluna Xterra®MS C18 5 $\mu$ m 2.1x250mm, mediante a injeção de 0,2 $\mu$ L de amostra. A fase móvel era constituída por acetonitrila (A) e água (B), de acordo com a seguinte programação de gradiente: 40% de B (0 minutos)  $\rightarrow$  60% de B (8 minutos)  $\rightarrow$  60% de B (10 minutos). A vazão utilizada foi de 0,30 mL/min. A quantificação foi feita mediante curvas analíticas por padrões externos. Injeção, amostragem e análise foram realizadas em duplicata.



Figura 3.15: Vista do Sistema de Amostragem de Aldeídos.

### 3.3.8. Cromatógrafo a Líquido

A figura 3.16 mostra o cromatógrafo a líquido utilizado para as análises. Este é composto de uma bomba de três canais modelo 9010, detector de UV/VIS 9050 e amostrador automático Prostar modelo 410 marca VARIAN. As análises foram feitas no SENAI CETIND, um centro de pesquisa localizado na região metropolitana de Salvador-BA.



Figura 3.16: Vista do Cromatógrafo Líquido.

## Capítulo 4

### Procedimento Experimental

Neste capítulo são abordados os aspectos do procedimento experimental utilizado, desde a metodologia de cálculo da concentração da fuligem em chamas, até a análise das emissões na saída da câmara de combustão do dispositivo experimental.

#### 4.1. Metodologia Utilizada para o Cálculo da Concentração da Fuligem

A seguir são abordados aspectos teóricos da metodologia *Laser Light Extinction* (LLE), para partículas em forma de esfera, utilizada para o cálculo da concentração da fuligem.

Segundo Iuliis *et al.* (1998) a transmitância monocromática,  $\tau_\lambda$ , de um feixe de luz através de uma chama homogênea é dada pela razão entre a intensidade de luz emergente da chama,  $I_L$ , e a intensidade de luz incidente na chama,  $I_o$ . Esta razão é proporcional ao comprimento efetivo que a luz percorre na chama,  $L$ , e ao seu coeficiente de extinção,  $K_{ext}$ , dada por:

$$\begin{aligned}\tau_\lambda &= \frac{I_L}{I_o} \\ &= \exp(-K_{ext}L)\end{aligned}\tag{4.1}$$

O coeficiente de extinção quantifica o efeito de absorção e espalhamento de um sinal de luz por uma partícula. Este pode ser expresso em termos da densidade do número de partículas,  $N$ , e das seções médias de absorção,  $C_{abs}$ , e espalhamento,  $C_{sca}$ :

$$\begin{aligned}
K_{ext} &= N(C_{abs} + C_{sca}) \\
&= NC_{abs}(1 + \rho_{sca})
\end{aligned} \tag{4.2}$$

onde,  $\rho_{sca}$  é a razão entre o espalhamento e a absorção e depende da estrutura dos aglomerados. Na maioria dos casos,  $\rho_{sca}$  pode ser desprezada e  $K_{ext} = K_{abs}$ . Por exemplo, medidas em chamas laminares difusas de eteno indicaram que  $\rho_{sca}$  é menor do que 7% (Köylü e Faeth, 1994).

As seções médias de absorção e espalhamento são definidas a partir de uma hipótese física, de que a energia total absorvida em todas as direções por uma partícula pode ser igual à energia de uma onda incidindo sobre uma determinada área. Esta área, por definição, seria a seção média de absorção,  $C_{abs}$ . A seção de espalhamento é definida de maneira análoga.

Seja agora  $x$  um comprimento característico, definido por  $x = \pi D/\lambda$ , onde  $D$  é o diâmetro da partícula e  $\lambda$  o comprimento de onda do raio incidente na chama. Quando  $x$  for menor que 1 (um) tem-se o regime de Rayleigh, onde a seção de absorção é muito maior que a seção de espalhamento, no qual é possível a utilização da metodologia de cálculo dada a seguir. Na faixa de diâmetros de partícula encontrados para a fuligem e para o comprimento de onda do laser aplicado neste trabalho,  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ , os experimentos ocorrem no regime de Rayleigh.

Observou-se que para o comprimento de onda do laser aplicado no experimento, a absorção da luz é basicamente feita pelas partículas de fuligem, não sendo verificada influência por parte de outros produtos da combustão (Frenklach *et al.*, 1985).

A seção de absorção das partículas é dada no regime de Rayleigh na teoria de extinção de Mie. Por esta teoria temos que:

$$C_{abs} = 4\pi x \operatorname{Re}(i\alpha) \tag{4.3}$$

onde,

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{3(m^2 - 1)}{4\pi(m^2 + 2)} \text{Volume}_{\text{esfera}} \\
&= \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| \frac{D^3}{8}
\end{aligned} \tag{4.4}$$

sendo que  $\alpha$  representa o índice de polarização de uma partícula esférica e  $m$  é o índice complexo de refração da partícula de fuligem.<sup>2,3</sup>

Substituindo a equação (4.4) em (4.3) temos que:

$$C_{abs} = \frac{\pi^2 D^3}{\lambda} \text{Im} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| \tag{4.5}$$

sendo,  $\text{Im}$  a parte imaginária do módulo em questão.

Por definição, a concentração da fuligem é dada por:

$$\phi = \frac{\pi D^3 N}{6} \tag{4.6}$$

e isto implica que,

$$N = \frac{6\phi}{\pi D^3} \tag{4.7}$$

---

<sup>2</sup> Quando uma partícula é inserida em um campo elétrico qualquer, este causa uma polarização da partícula, produzindo um campo elétrico próprio. Este campo próprio modifica o campo elétrico em que a partícula está inserida através de um momento dipolo, que é proporcional ao campo elétrico exterior à partícula.  $\alpha$  é a razão entre essas duas grandezas.

<sup>3</sup> O índice complexo de refração, dado pelo número complexo  $m = n - ki$ , representa as propriedades de dispersão e de extinção de um feixe de luz de um determinado material. A parte real do índice,  $n$ , define o fator de dispersão, ou seja, quanto a velocidade de propagação de uma onda varia quando muda o meio através do qual se propaga. Já a parte imaginária do índice,  $k$ , determina o decréscimo da intensidade devido à absorção e/ou espalhamento do sinal de luz.

De (4.2), (4.5), (4.7), e sendo  $\rho_{\text{sca}}$  desprezada e  $K_{\text{ext}} = K_{\text{abs}}$ , temos que  $K_{\text{abs}} = NC_{\text{abs}}$ . O coeficiente de absorção fica dado por:

$$K_{\text{abs}} = \phi \frac{36\pi F(\lambda)}{\lambda} \quad (4.8)$$

onde,  $F(\lambda)$  é uma função das partes real e imaginária do índice complexo de refração da partícula de fuligem, dada por :

$$\begin{aligned} F(\lambda) &= \frac{1}{6} \text{Im} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| \\ &= \frac{nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2 k^2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

O comprimento natural de absorção,  $l_{\text{abs}}$ , é definido como:

$$\begin{aligned} l_{\text{abs}} &= \frac{\phi}{K_{\text{abs}}} \\ &= \frac{\lambda}{36\pi F(\lambda)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Assim, com a combinação de (4.1), (4.8) e (4.10), a concentração da fuligem pode ser calculada através da medida de absorção da luz:

$$\begin{aligned} \phi &= \ln\left(\frac{I_o}{I_L}\right) \frac{\lambda}{36\pi F(\lambda)L} \\ &= \ln\left(\frac{I_o}{I_L}\right) \frac{l_{\text{abs}}}{L} \end{aligned} \quad (4.11)$$

sendo  $l_{\text{abs}}$  [ $\mu\text{m}$ ],  $L$  [m],  $\phi$  [ppm].

Esta expressão pode ser colocada na forma clássica de apresentação:

$$\phi = \frac{\lambda}{6\pi Im \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|} K_{abs} \quad (4.12)$$

sendo

$$K_{abs} = \frac{L}{L} \ln \left( \frac{I_o}{I_L} \right) \quad (4.13)$$

O valor adotado para o índice de refração complexo da partícula de fuligem é o proposto por Lee e Tien, em 1981:

$$m = 1,90 - 0,55i.$$

Para um conhecimento mais aprofundado desta teoria, recomenda-se os estudos de Hulst (1981) e de Iuliis *et al.* (1998).

#### 4.2. Definição da Razão de Equivalência ( $\phi$ )

Os testes experimentais realizados possuem como um fator de controle a razão de equivalência a ser utilizada. A mesma é definida como a razão entre as relações ar-combustível estequiométrica e a utilizada no experimento. Ela é definida em Turns (1996) como:

$$\phi = \frac{\left( \frac{A}{C} \right)_{estequiométrica}}{\left( \frac{A}{C} \right)_{real}} \quad (4.14)$$

#### 4.3. Procedimento Experimental

O presente trabalho consiste nas medidas de concentração da fuligem e da radiação térmica ao longo do eixo de chamas difusas confinadas na queima do gás natural. Além disso, também foram realizadas medidas da concentração de  $\text{NO}_x$ , aldeídos e temperatura dos gases na saída da

câmara de combustão. Com as medidas em questão foi verificada a correlação entre a combustão enriquecida com baixos níveis de oxigênio, razão de equivalência, formação de fuligem e NO<sub>x</sub> e radiação térmica.

A queima foi executada em uma câmara de combustão, e a chama foi estudada em quinze condições distintas:

1. Com o uso de ar como oxidante, em cinco razões de equivalência;
2. Com o uso de ar enriquecido com oxigênio – com teor de 23% (2% de enriquecimento) – como oxidante, em cinco razões de equivalência;
3. Com o uso de ar enriquecido com oxigênio – com teor de 25% (4% de enriquecimento) – como oxidante, em cinco razões de equivalência.

As misturas do ar com o oxigênio foram geradas em pré-misturador. A chama de gás natural é obtida do escoamento do gás através de tubulação desde o cilindro até o queimador e a câmara de combustão, onde se dá a combustão em contato com o ar que o circunda.

Um sinal de laser foi inserido na chama formada, sofrendo absorção parcial nas partículas de fuligem formadas. O sinal incidente máximo do laser é obtido da leitura do sinal em aquisição de dados antes da formação da chama no queimador. O sinal que emerge da chama, monitorados em dez pontos distintos da câmara de combustão, foi filtrado através de filtros de radiação e depois absorvido e transformado em um sinal de tensão mediante fotodetectores. O sinal transformado é enviado a uma aquisição de dados. Neste dispositivo foram obtidos os sinais de resposta para a análise em questão.

As medidas de radiação térmica foram feitas por meio radiômetro inserido, nos mesmos dez pontos de leitura onde foram executadas as medidas de concentração de fuligem, sendo os sinais gerados enviados a aquisição de dados.

Já as medidas de NO<sub>x</sub> e temperatura dos gases de exaustão, foram executadas a partir de um analisador de gases portátil (que possui um termopar associado) na saída da câmara de

combustão. Já as medidas para a emissão de formaldeído e acetaldeído foram realizadas em ensaios em cromatógrafo líquido a partir de amostras coletadas na saída da câmara de combustão.

#### **4.3.1. Preparativos para Estabelecer a Chama**

- ◆ Alimentar a linha de ar comprimido, regulando a pressão de ar de alimentação do queimador em torno de 1,5 kgf/cm<sup>2</sup> manométrica;
- ◆ Ligar o exaustor de gases da queima;
- ◆ Abrir o cilindro de gás natural, regulando a pressão de saída do gás em torno de 1,0 kgf/cm<sup>2</sup> manométrica;
- ◆ Abrir o cilindro de oxigênio, regulando a pressão de saída do gás em torno de 1,5 kgf/cm<sup>2</sup> manométrica;
- ◆ Alimentar a câmara de combustão com as vazões necessárias de ar e oxigênio para estabelecer a razão de equivalência a ser testada;
- ◆ Regular a vazão de alimentação de gás natural para a câmara de combustão em 18 l/minuto (1bar, 20°C).

#### **4.3.2. Medida dos Sinais para Cálculo da Concentração da Fuligem e Radiação Térmica**

- ◆ Ligar o laser para estabilização do feixe;
- ◆ Ligar o sistema de aquisição de dados;
- ◆ Ligar os fotodetectores;
- ◆ Ligar o mecanismo de deslocamento horizontal do laser;
- ◆ Confirmar as leituras dos valores incidentes dos fotodetectores antes da queima, que devem estar em torno de 10 V, garantindo a centralização do laser no ponto de medição;
- ◆ Fazer a leitura sem chama dos sinais dos fotodetectores, identificando o sinal máximo sem atenuação da chama;
- ◆ Estabelecer a condição do oxidante e combustível para o teste;
- ◆ Iniciar a queima, deixando-a estabilizada;
- ◆ Realizar a leitura dos sinais de intensidade luminosa para o cálculo da concentração da fuligem, nos dez pontos estabelecidos na câmara de combustão. A medição é feita de forma

automática através do deslocamento do sistema mecatrônico de movimentação do laser. Os sinais gerados são registrados na aquisição de dados;

- ◆ Retornar o laser para a posição original próxima ao queimador;
- ◆ Ligar a alimentação de ar e de água de resfriamento para o radiômetro;
- ◆ Realizar as medidas de radiação térmica nos dez pontos estabelecidos na câmara de combustão. A leitura permanece sendo executada até a estabilização do sinal. Os sinais gerados são registrados na aquisição de dados;
- ◆ Repetir o procedimento para outra condição de combustão.

#### **4.3.3. Medição da Concentração de NO<sub>x</sub>, Temperatura dos Gases e Emissão de Formaldeído e Acetaldeído**

- ◆ Ligar o analisador de gases;
- ◆ Posicionar o sensor do analisador na saída dos gases de exaustão;
- ◆ Manter o sensor na posição o mínimo de tempo necessário para estabilizar o sinal, em um valor estável ou em torno de um valor médio;
- ◆ Registrar as medições de concentração de NO<sub>x</sub> e temperatura dos gases identificadas no analisador.
- ◆ Estabelecido o valor, retirar o sensor do local de monitoramento;
- ◆ Coletar amostras para a cromatografia a líquido, enviando para análise em laboratório químico;
- ◆ Repetir o procedimento em uma nova condição de combustão.

#### **4.4. Apresentação dos Testes**

##### **4.4.1. Concentração da Fuligem e Radiação Térmica**

Teste 1 – Obtenção do perfil de concentração da fuligem e radiação térmica em chamas de gás natural com cinco razões de equivalência distintas (vazão de combustível fixada em 18L/min) com o ar atmosférico como oxidante;

Teste 2 – Obtenção do perfil de concentração da fuligem e radiação térmica em chamas de gás natural com cinco razões de equivalência distintas (vazão de combustível fixada em 18L/min) sendo o oxidante ar enriquecido em 2% com O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub> = 23%);

Teste 3 – Obtenção do perfil de concentração da fuligem e radiação térmica em chamas de gás natural com cinco razões de equivalência distintas (vazão de combustível fixada em 18L/min) sendo o oxidante ar enriquecido em 4% com O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub> = 25%).

#### **4.4.2. Concentração de NO<sub>x</sub>, Temperatura dos Gases de Exaustão e Emissão de Formaldeído e Acetaldeído**

Teste 4 - Obtenção da concentração de NO<sub>x</sub>, formaldeído e acetaldeído e da temperatura nos gases de exaustão das chamas do Teste 1;

Teste 5 - Obtenção da concentração de NO<sub>x</sub>, formaldeído e acetaldeído e da temperatura nos gases de exaustão das chamas do Teste 2;

Teste 6 - Obtenção da concentração de NO<sub>x</sub>, formaldeído e acetaldeído e da temperatura nos gases de exaustão das chamas do Teste 3.

#### **4.4.3. Processamento dos Dados**

Para apresentação e discussão da correlação entre a razão de equivalência ( $\phi$ ), concentração de fuligem, radiação térmica, o enriquecimento da combustão com O<sub>2</sub> e a formação de NO<sub>x</sub>, formaldeído e de acetaldeído ao longo das chamas, os dados foram colocados em função da razão de equivalência em que a combustão está sendo desenvolvida, e, do teor de O<sub>2</sub> no oxidante.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as condições dos testes executados, num total de 15 (quinze) testes.

Os números de Reynolds para os jatos de combustível foram calculados tendo como resultados valores próximos a que 2300 (dois mil e trezentos), estando os jatos no regime de transição à turbulência e possuindo certa instabilidade.

A concentração da fuligem e radiação térmica ao longo da chama foram analisadas ao longo do eixo longitudinal da chama, em termos da média de valores encontrados ao longo de toda a chama confinada para a verificação da tendência física do fenômeno. Os valores foram medidos nos dez pontos de coleta existentes na câmara de combustão, conforme apresentado no capítulo 3.

Também a análise foi suportada através dos aspectos visuais das chamas nas diversas condições testadas, verificando a radiação emitida pela fuligem no espectro do visível amarelo, indicador da radiação emitida pela fuligem.

Tabela 4.1. Tabela Resumo dos Testes Executados.

Teor Volumétrico de O <sub>2</sub> no ar de combustão	$\Phi$	Característica da combustão
21%	1,30	falta de ar
	1,10	falta de ar
	1,00	condição estequiométrica
	0,90	excesso de ar
	0,70	excesso de ar
23%	1,30	falta de ar
	1,10	falta de ar
	1,00	condição estequiométrica
	0,90	excesso de ar
	0,70	excesso de ar
25%	1,30	falta de ar
	1,10	falta de ar
	1,00	condição estequiométrica
	0,90	excesso de ar
	0,70	excesso de ar

Já a concentração de NO<sub>x</sub>, formaldeído e acetaldeído e a temperatura dos gases foram analisadas na saída dos gases da câmara de combustão, em termos dos valores globais encontrados. Os pontos de coletam também foram apresentados no capítulo 3.

A análise da incerteza experimental é apresentada no Apêndice II. Alguns testes foram realizados a fim de se verificar a repetibilidade dos resultados.

## Capítulo 5

### Simulação Numérica

Neste capítulo são apresentadas as simulações numéricas desenvolvidas para a identificação das correlações entre a concentração da fuligem, radiação térmica e emissão de NOx em uma câmara de combustão cilíndrica nas condições operacionais descritas na tabela 4.1. As simulações foram necessárias para a obtenção de resultados teóricos para posterior comparação com resultados experimentais no capítulo 6. Foram desenvolvidas duas simulações. Uma em um sistema computacional aberto, elaborado na linguagem MATLAB, e, outra em uma plataforma computacional comercial de CFD – *computational fluid dynamics* (dinâmica dos fluidos computacional) – de grande inserção no mercado, ANSYS CFX, para a comparação dos resultados entre as duas simulações, e, posteriormente com os resultados experimentais.

#### 5.1. Simulação em MATLAB

A primeira simulação desenvolvida, procura estabelecer uma metodologia de cálculo para a análise das correlações citadas a partir de um modelo semi-empírico. A entrada empírica da metodologia está presente no cálculo da concentração da fuligem, já que a falta de um modelo de cinética química adequado para o cálculo da concentração da fuligem com a utilização da OEC, dificulta a eficiência dos cálculos teóricos. O desenvolvimento de modelo de cinética química para a formação da fuligem em chamas enriquecidas com O<sub>2</sub> não faz parte do escopo do trabalho. Esta dificuldade também foi apresentada por Wang *et al.* (2005), trabalho encontrado na literatura que procura explicar o fenômeno da interação entre radiação e formação da fuligem com o uso da OEC. Os passos seguidos no modelo seguem o diagrama de bloco apresentado na figura 5.1.

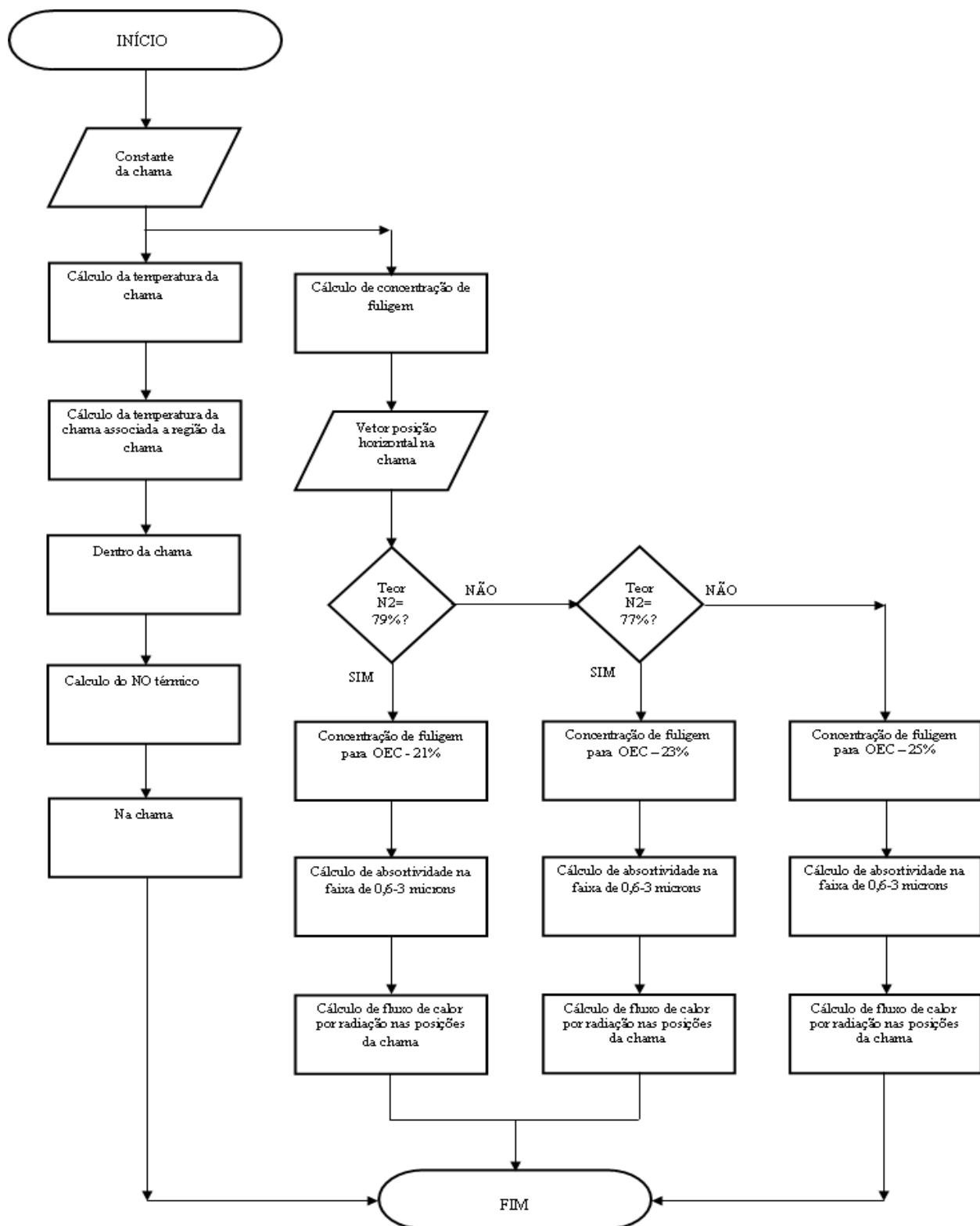


Figura 5.1: Passos para a simulação das correlações entre fuligem, radiação térmica e NOx.

### 5.1.1. Cálculo da Temperatura de Chama

O método utilizado para o cálculo da temperatura de chama foi o apresentado por Turns (1996) que resolve a equação da conservação da energia em função da fração mássica da mistura de combustível e ar na chama ( $f$ ). O resultado encontrado, a temperatura de chama ( $T$ ), é apresentado na equação 5.1.

$$T = f[(T_{c,e} - T_{ox,\infty}) - \frac{f_{stoic}}{1-f_{stoic}} \frac{\Delta h_c}{c_p}] + T_{ox,\infty} + \frac{f_{stoic}}{(1-f_{stoic})c_p} \Delta h_c \quad (5.1)$$

onde,  $T_{c,e}$  é a temperatura de alimentação do combustível,  $T_{ox,\infty}$  do oxidante que circunda o jato de combustível,  $f_{stoic}$  é a fração mássica da mistura de combustível e ar na condição de estequiometria,  $c_p$  calor específico da mistura combustível e ar a pressão constante, e,  $\Delta h_c$  é a energia de combustão liberada na reação química.

Como o modelo não prevê perdas de calor por radiação térmica, e sendo para um regime laminar, o nível de temperatura encontrado na equação (5.1) teve que ser corrigido a partir da formação de NOx, um parâmetro empírico indireto. Como a formação de NOx em chamas está atrelada basicamente aos níveis de temperatura de chama, este parâmetro tornou-se coerente para a correção dos níveis de temperatura.

Como base para a correção foram utilizados os valores encontrados nos trabalhos de Wang *et al.* (2002) e Santos *et al.* (2009), trabalho com condições próximas as estabelecidas nesta pesquisa. Com a correção de temperatura executada, os níveis de formação de NOx seriam mais próximos aos encontrados em resultados experimentais, trazendo valores mais realísticos para os níveis de temperatura de chama.

### 5.1.2. Cálculo da Concentração Axial da Fuligem na Chama

Como comentado anteriormente, não foi encontrado na literatura um modelo de cinética química para a simulação da formação de fuligem com o uso da OEC. Como não é objetivo do

trabalho o desenvolvimento deste modelo, para a simulação teórica proposta, as formulações usadas para exprimir a concentração da fuligem foi obtida a partir de dados experimentais também apresentados nos trabalhos de Wang *et al.* (2002), Munekar e Atreya (2006), Santos *et al.* (2009) e Santos *et al.* (2009). Nestes trabalhos foram utilizados os mesmos níveis de enriquecimento do oxidante com oxigênio, com diversos tipos de combustíveis como acetileno, gás natural e propano.

Foram introduzidas no modelo três equações de cálculo da concentração da fuligem em função da posição de chama, uma para o oxidante sendo o ar atmosférico, outra para um oxidante com 2% de enriquecimento com oxigênio – teor de O<sub>2</sub> igual a 23% –, e outra para a condição de oxidante com 4% de enriquecimento – teor de O<sub>2</sub> igual a 25%. Estas equações são resultados de ajustes de curvas dos dados experimentais utilizados para o modelo. Nas equações 5.2, 5.3 e 5.4 são apresentadas estas formulações.

$$fv_{21\%} = -5 \times 10^{-8} \times pos^3 + 8 \times 10^{-5} \times pos^2 - 0,0258 \times pos + 3,8366 \quad (5.2)$$

$$fv_{23\%} = -0,8215 \times \log(pos) + 6,1189 \quad (5.3)$$

$$fv_{25\%} = -0,798 \times \log(pos) + 5,7543 \quad (5.4)$$

onde, fv<sub>21%</sub> é a concentração de fuligem axial na posição avaliada para a condição de queima com ar, fv<sub>23%</sub> é a concentração de fuligem axial na posição avaliada para a condição de queima com ar enriquecido com teor de O<sub>2</sub> de 23%, fv<sub>25%</sub> é a concentração de fuligem axial na posição avaliada para a condição de queima com ar enriquecido com teor de O<sub>2</sub> de 25% e pos é a posição axial na chama.

### 5.1.3. Metodologia de Cálculo para a Radiação Térmica

Para o cálculo da radiação térmica no espectro de maior influência da fuligem como um meio participante na transferência de calor em chamas, entre 0,6 e 3 μm. Para tanto, foi necessário determinar os coeficientes de absorção e emissão da partícula de fuligem, estes em

função do índice de refração complexo da partícula, como também da concentração da fuligem. Estes coeficientes são dados pelas equações 5.5 e 5.6 (Modest, 2003).

$$\alpha_\lambda = -\Im \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \frac{6\pi f_v}{\lambda} = \frac{36\pi n k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2 k^2} \frac{f_v}{\lambda} \quad (5.5)$$

onde  $\alpha_\lambda$  é o coeficiente da absorção espectral da partícula,  $m = n + ik$  o índice complexo da partícula,  $\lambda$  é o comprimento de onda, e,  $f_v$  a concentração da fuligem.

$$\varepsilon_\lambda = 1 - e^{-\alpha_\lambda L_e} \quad (5.6)$$

onde  $\varepsilon_\lambda$  é o coeficiente de emissão espectral da partícula, e,  $L_e$  o comprimento efetivo que a energia percorre na chama.

Como hipótese, a partícula da fuligem foi considerada um emissor difuso. Isto considera que a emissão de energia dar-se-ia em todas as direções do hemisfério. Somente parte da energia chegaria aos pontos de medição na câmara de combustão cilíndrica, e, pela forma construtiva desta – geometria cilíndrica da câmara –, foi determinado que 10% (dez por cento) da emissão de energia pela partícula seria absorvida nestes pontos – fator de forma da radiação térmica.

A equação 5.7 apresenta como foi calculada o fluxo da energia radiante incidente em cada ponto de medição. A partir dos valores determinados, foi identificada a radiação média incidente nos pontos de medição decorrente da participação da fuligem, o que traz o potencial de transferência de calor em cada condição testada.

$$q'' = 0,10 \varepsilon_\lambda \sigma T^4 \quad (5.7)$$

$q''$  determina o fluxo de calor em cada ponto de medição na câmara,  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann.

#### 5.1.4. Cálculo da Concentração de NOx

O cálculo da concentração de NOx teve como hipótese que toda a sua produção na chama é governada pelo modelo de Zeldovich (1946) (apud Carvalho Jr. e Laçava, 2003) de NO térmico, descrito anteriormente na revisão da literatura. A taxa de produção foi calculada para o tempo de residência previsto na câmara, estabelecido em torno de três segundos. A taxa de produção foi determinada a partir da equação 5.8 apresentada por Hanson e Salimian (1984).

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_{1f} \left( \frac{K_p P^0}{R_u T} \right) [N_2] [O_2]^{1/2} \quad (5.8)$$

sendo,  $d[NO]/dt$  a taxa de produção,  $k_{1f}$  constante de reação em  $m^3/kmol \cdot s$ ,  $K_p P^0$  constante de equilíbrio em Pa,  $R_u$  sendo a constante universal dos gases, T sendo a temperatura da chama em K,  $[N_2]$  e  $[O_2]$  sendo as frações molares no oxidante.

#### 5.2. Simulação no ANSYS CFX

Para a comparação dos resultados com o modelo anteriormente proposto, foi também simulado o processo de combustão na câmara cilíndrica em questão numa ferramenta computacional comercial, o ANSYS CFX versão 11, verificando as correlações entre a formação de fuligem e de NOx, radiação térmica e OEC.

O ANSYS CFX processa numericamente a resolução em conjunto das equações de conservação de momentum, energia e de massa de forma tridimensional – equações 5.9, 5.10 e 5.11 (tutorial ANSYS CFX Versão 11) –, resultando em perfis de vários parâmetros, como temperatura, concentração de NOx, pressão, velocidade entre outros.

$$\frac{\partial(\rho\vec{U})}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho\vec{U} \otimes \vec{U}) = -\nabla p + \nabla \bullet \mu \left( \nabla \vec{U} + (\nabla \vec{U})^T - \frac{2}{3} \delta \nabla \bullet \vec{U} \right) + \vec{S}_M \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho \vec{U} e) = \nabla \bullet (\lambda \nabla T) - \tau : \nabla \vec{U} + S_E \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho \vec{U}) = 0 \quad (5.11)$$

Sendo  $\rho$  a densidade,  $\vec{U}$  o vetor tridimensional da velocidade,  $p$  a pressão termodinâmica,  $\mu$  a viscosidade dinâmica,  $e$  a energia específica,  $T$  a temperatura,  $\vec{S}_M$  a geração de momento,  $S_E$  a geração de energia,  $\lambda$  a condutividade térmica

O modelo utilizado para o cálculo da formação de fuligem baseia-se numa metodologia descrita por Magnussen e Hjertager (1976), que propõe um modelo de cinética química para a formação e oxidação da fuligem. O modelo de formação da fuligem é descrito em dois estágios, o primeiro representa a formação do radical núcleo precursor da fuligem, e o segundo estágio representa a formação da partícula de fuligem a partir destes radicais nucleos. As equações 5.12 e 5.13 representam estes dois estágios. A concentração da fuligem é determinada através da resolução de um sistema composto pelas equações 5.9 e 5.10.

$$R_{n,f} = n_o + (f - g)n - g_o nN \quad (5.12)$$

$$n_o = a_o c_f \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5.13)$$

$R_{n,f}$  é a taxa de formação de radicais nucleos percussores da partícula de fuligem de origem do combustível dada em partículas/  $m^3/s$ ,  $n$  é a concentração dos radicais nucleos (partículas/ $m^3$ ),  $f, g, g_o$  são coeficientes da reação de formação da partícula, e,  $N$  é a concentração das partículas de fuligem dada em partículas/ $m^3$ .

O item  $n_o$  da equação é a taxa de formação espontânea dos radicais núclos dada em partículas/  $m^3/s$ ,  $a_o$  é uma constante de reação,  $c_f$  é a concentração mássica de combustível ( $kg/m^3$ ),  $E$  é a energia de ativação da reação,  $T$  a temperatura absoluta, e  $R$  a constante universal dos gases.

A oxidação da fuligem no modelo proposto é também dividida em dois estágios. O primeiro determina a oxidação em regiões nas quais a concentração da fuligem é maior que a concentração de oxigênio disponível, enquanto o segundo estágio determina o nível de oxidação em regiões onde a oxidação de fuligem compete com a oxidação de hidrocarbonetos dissociados do combustível não queimados. Estes dois estágios de oxidação são expressos pelas equações 5.14 e 5.15.

$$R_{s,c} = A \bar{c}_s \left( \frac{\varepsilon}{k} \right) \quad (5.14)$$

$$R_{s,c} = A \left( \frac{\bar{c}_{O_2}}{\bar{r}_s} \right) \left( \frac{\varepsilon}{k} \right) \left( \frac{\bar{c}_s \bar{r}_s}{\bar{c}_s \bar{r}_s + \bar{c}_f \bar{r}_f} \right) \quad (5.15)$$

$R_{s,c}$  representa a taxa de combustão da fuligem dada em  $kg/m^3/s$ ,  $\bar{c}_{O_2}$ ,  $\bar{c}_s$  e  $\bar{c}_f$  são as concentrações médias locais de oxigênio, fuligem e hidrocarbonetos dissociados não queimados,  $\bar{r}_s$  é o oxigênio requerido para queima estequiométrica de 1kg de fuligem, e,  $\bar{r}_f$  é o oxigênio requerido para a queima estequiométrica de 1kg de hidrocarbonetos dissociados não queimados.  $\varepsilon$  é a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta e  $k$  é a energia cinética turbulenta.

Com o balanço entre formação e oxidação da fuligem o modelo prediz o perfil de concentração da fuligem ao longo da chama. Neste modelo não está previsto a condição de utilização da OEC, e, perdas de energia por radiação térmica. Isto é verificado na equação de formação dos núclos precursores da fuligem. Nesta equação não há nenhum fator de correção ou parâmetro que representa o aumento da formação da fuligem com o aumento da presença de oxigênio na região de pirólise do combustível – OEC. Talvez isto decorra do estado da arte já que

resultados sobre a influência do oxigênio na formação da fuligem começaram a ser publicados em 1984 com Kent e Bastin, e, o modelo utilizado no CFX é da década de 70. Também não há parâmetros que adicione no modelo o efeito de perda de energia com a emissão de radiação da chama, que reduzirá a temperatura desta modificando o perfil de formação da fuligem.

Para a simulação da transferência de calor por radiação térmica foi utilizado o método estatístico de Monte Carlo, que segundo Goldstein (1986) este faz a análise da probabilidade de absorção de pacotes de energia, sendo um método bastante utilizado nas aplicações de engenharia. No software ANSYS CFX foi estabelecido este método para aplicação em meios participantes, ou seja, a transferência de calor em meios que transferem calor entre si, como ocorre em chamas. Nesta análise foram verificadas as taxas de calor por radiação no espectro de influência da fuligem, de 0,6 a 3  $\mu\text{m}$ .

Já a formação de NOx é calculada através das contribuições dos modelos de NOx térmico de Zeldovich como também pelo modelo de NOx imediato de Fenimore, os dois descritos anteriormente na revisão da literatura. Foram repetidas as mesmas condições de simulação referente a simulação em MATLAB no CFX. Como critérios de convergência foram utilizados erros residuais na simulação entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$ .

## **Capítulo 6**

### **Resultados e Discussões**

Os resultados das simulações numéricas e dos experimentos da concentração da fuligem, da radiação térmica, da concentração de  $\text{NO}_x$ , formaldeído e de acetaldeído e suas correlações são apresentados e analisados a seguir em termos da razão de equivalência e do teor volumétrico de oxigênio no ar de combustão na queima do gás natural.

#### **6.1. Resultados Numéricos**

##### **6.1.1. Resultados da Simulação no Modelo Semi-Empírico**

Os resultados da simulação apresentam os valores encontrados com a metodologia estabelecida no capítulo de simulação numérica. Para a análise do efeito global gerado com o uso da OEC, foram utilizados os valores médios de concentração da fuligem, radiação térmica ao longo do eixo longitudinal da câmara, como também a produção de NOx na saída da câmara de combustão.

Na figura 6.1 são apresentados os perfis de concentração de fuligem ao longo do eixo axial da chama confinada para os três teores de  $\text{O}_2$  no oxidante. Todos estes perfis se repetem nas mais variadas razões de equivalência, já que no modelo em questão estes independem desta razão. Pode-se verificar uma tendência de aumento da formação da fuligem ao longo da câmara para a queima do gás natural com o ar como oxidante. Isto decorre da ineficiência da oxidação da fuligem formada ao longo da câmara de combustão com a queima com o ar. Para as condições de

OEC é verificada uma redução progressiva da concentração de fuligem, todavia com uma concentração maior existindo na primeira metade da câmara. Estas tendências são esperadas já que a presença de uma maior concentração de oxigênio potencializa a formação da fuligem no início da chama, como também a oxidação desta na região final da chama.

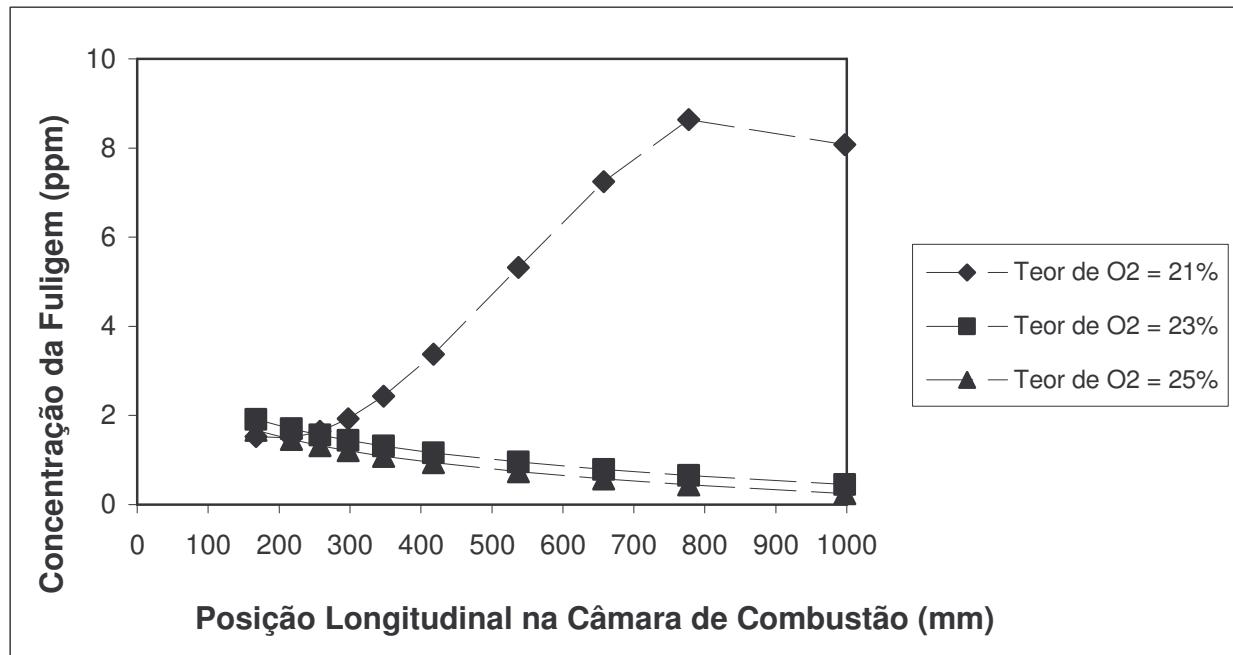


Figura 6.1: Perfis de Concentração Axial da Fuligem ao longo da Câmara de Combustão.

Na figura 6.2 é apresentada a concentração média de fuligem – feita a partir dos perfis de concentração axial – na câmara em função da razão de equivalência. Como não há modelo definido para a cinética da produção de fuligem com a OEC, sendo esta baseada em valores experimentais, os valores encontrados são independentes da razão de equivalência, possuindo valores médios constantes para cada teor de O<sub>2</sub>. Portanto, pela modelagem a razão de equivalência não influencia a concentração da fuligem.

Na figura 6.3 são apresentados os perfis de radiação térmica que incidem nos pontos de detecção para os três teores de O<sub>2</sub> no oxidante e para as razões de equivalência de 0,9 e 1,1. Percebe-se pela análise dos perfis – que se aproximam das tendências das outras razões de equivalências testadas (0,7, 1,0 e 1,3) – que na simulação numérica há um aumento da emissão de

radiação com o ar atmosférico ao longo da câmara na faixa de interesse da fuligem, o que é coerente com o aumento da concentração desta ao longo da câmara encontrado com o modelo.

Já para as condições de enriquecimento, nos teores de O<sub>2</sub> de 23 e 25% é verificado um aumento da radiação térmica na primeira metade da câmara sendo esta reduzida até próximo a saída da câmara. Isto decorre do aumento da fuligem no início da câmara é da sua redução na região posterior com o aumento da efetividade do processo de oxidação da fuligem. No modelo o fluxo de calor por radiação é proporcional a emissividade da fuligem, e esta é proporcional a concentração de fuligem na chama. A concentração da fuligem aumenta no início da chama, e com isso, aumenta o fluxo de calor transferido.

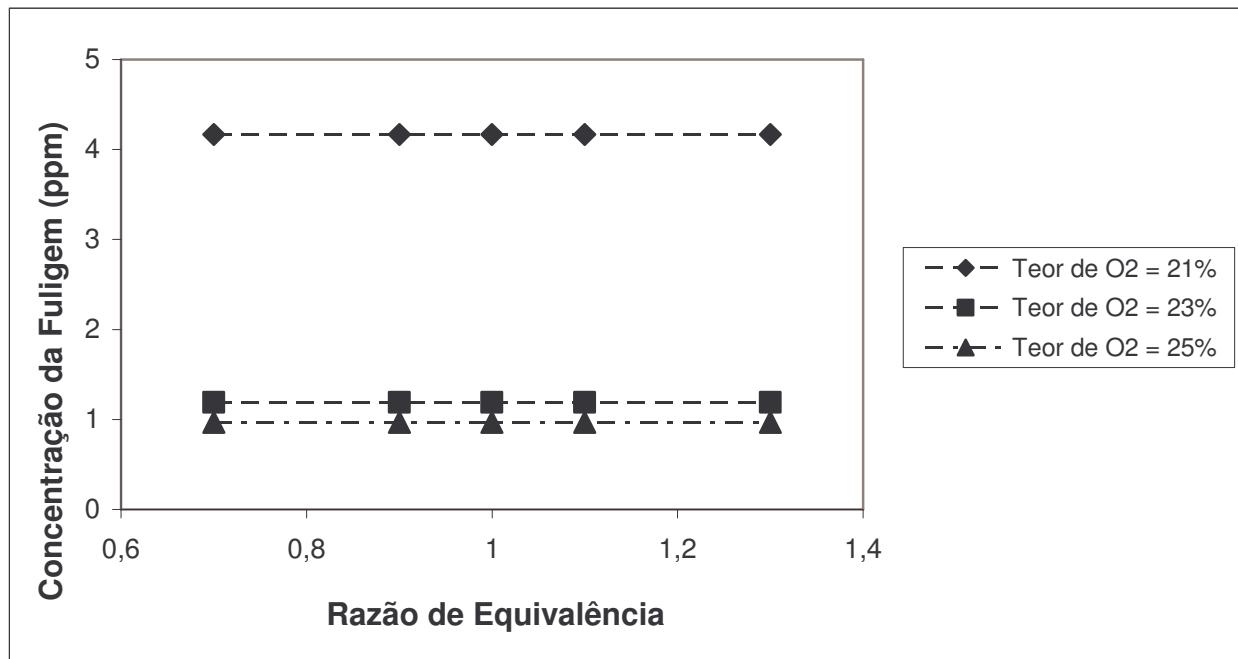


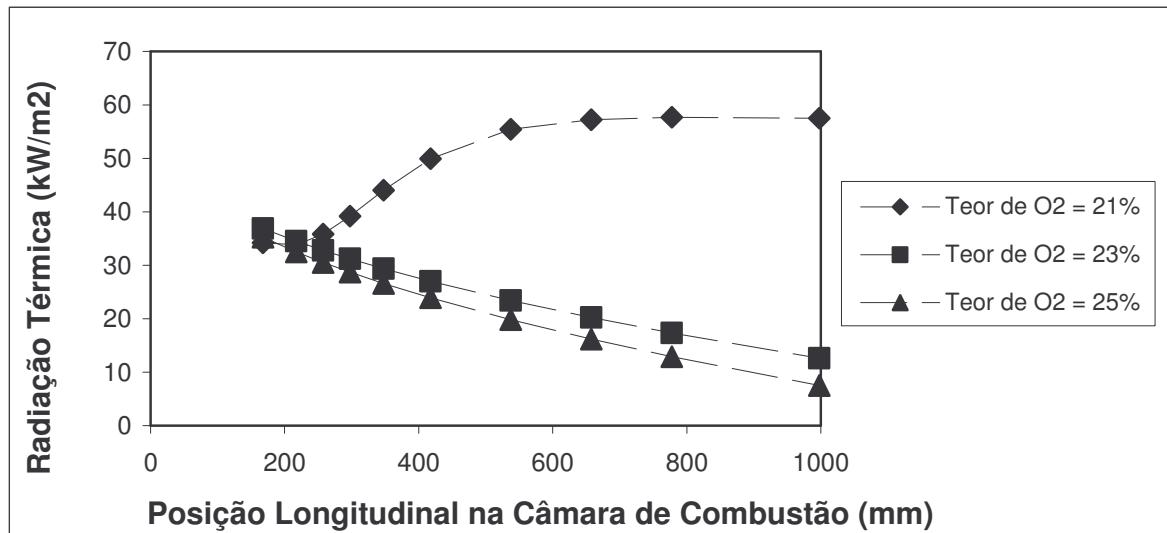
Figura 6.2: Concentração média da fuligem ao longo da câmara em função da razão de equivalência.

Já na figura 6.4 são apresentados os valores médios encontrados na simulação para a radiação térmica. Os maiores níveis de radiação estão sendo encontrados para a condição de teor de O<sub>2</sub> de 21%, sem enriquecimento com O<sub>2</sub>.

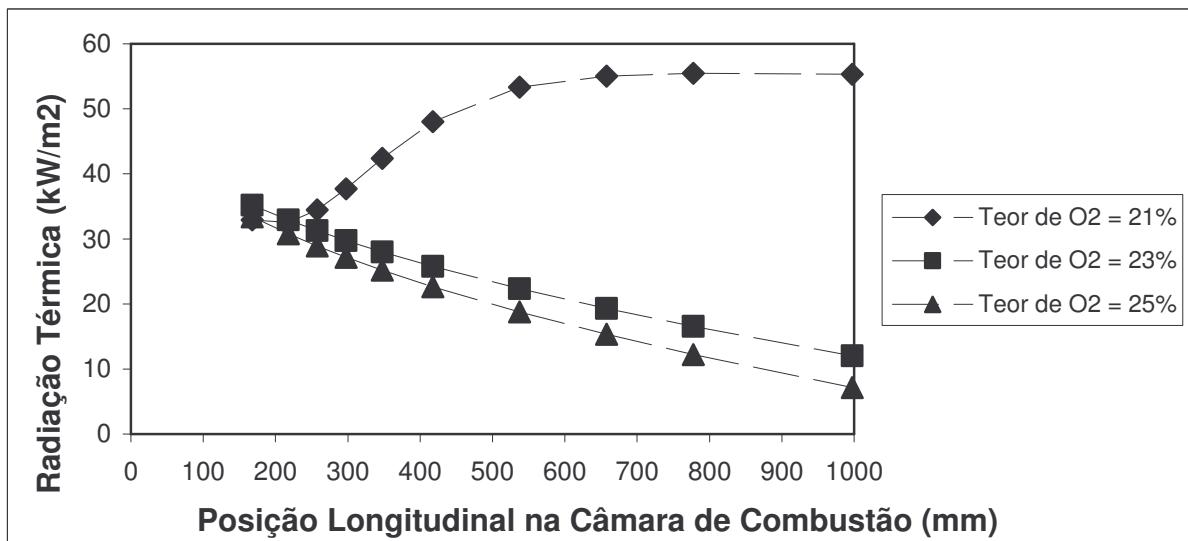
Isto também decorre dos valores corrigidos de temperatura – a radiação térmica é diretamente proporcional a temperatura – para que a produção de NO<sub>x</sub> fosse ajustada aos valores

encontrados em Wang *et al.* (2002), Santos *et al.* (2009) e Santos *et al.* (2009), como também da incerteza dos cálculos de concentração da fuligem, também necessária para o cálculo da radiação.

A figura 6.5 apresenta os valores encontrados para a concentração de NOx na saída da câmara de combustão na simulação como também os resultados encontrados por Santos *et al.*. Verifica-se uma tendência de formação diferente entre os resultados numéricos e experimentais.



(a)



(b)

Figura 6.3: (a) Perfil longitudinal da radiação térmica na câmara para uma razão de equivalência  $\phi = 0,90$ ; (b) Perfil longitudinal da radiação térmica na câmara para uma razão de equivalência  $\phi = 1,1$ .

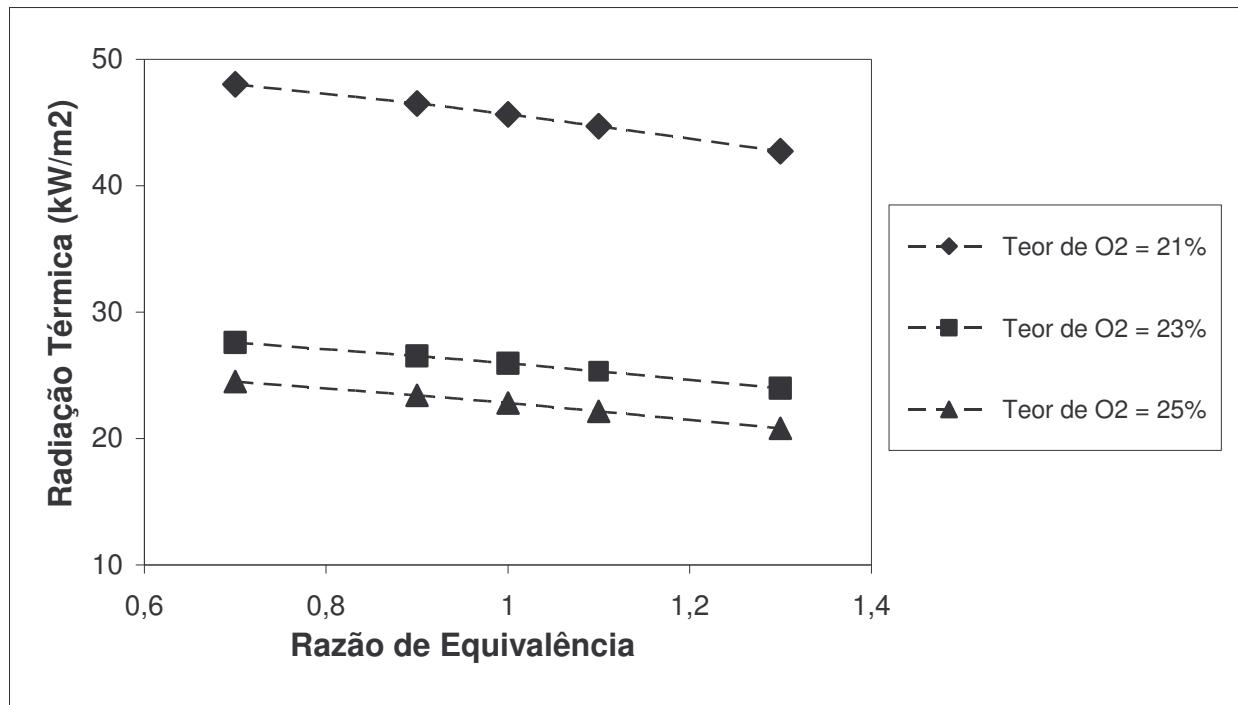


Figura 6.4: Radiação Térmica média encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência.

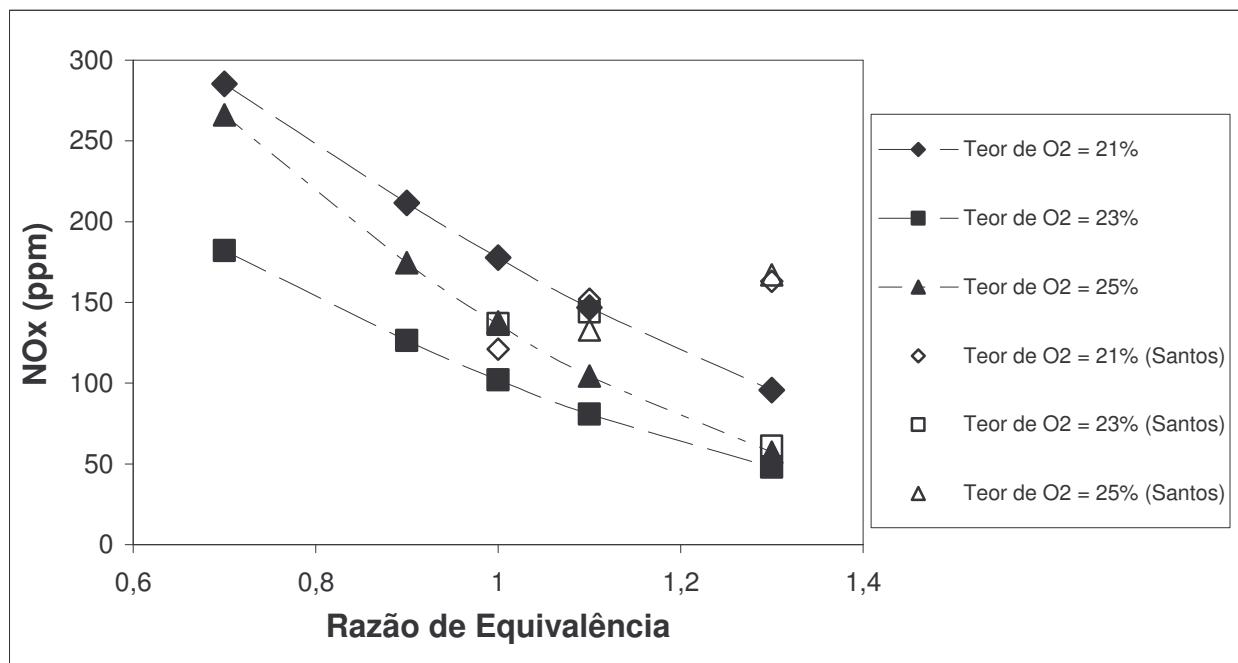


Figura 6.5: Concentração de NOx encontrada na saída da câmara em função da razão de equivalência.

Todavia, boa parte dos valores absolutos numéricos e experimentais está convergindo. Podemos inferir com isso que a correção da temperatura sofreu um ajuste adequado, trazendo resultados próximos aos encontrados experimentalmente, em especial para as condições com enriquecimento. Isto também resulta em valores mais realísticos para a concentração de NOx na simulação.

Como melhoria para a metodologia de cálculo desenvolvida, pode-se destacar a necessidade de um modelo cinético e de balanço populacional para o cálculo da concentração da fuligem, o que está causando possíveis erros para o cálculo da radiação térmica.

### **6.1.2. Resultados da Simulação no CFX**

Os resultados da simulação numérica em questão se iniciam com o cálculo da concentração da fuligem ao longo da chama para verificação do perfil longitudinal da concentração ao longo da câmara. Após isto, foi simulada a emissão de NOx na câmara de combustão. Por fim, foi simulada a radiação térmica ao longo da chama no espectro de influência da fuligem. A partir dos resultados encontrados as correlações entre estes parâmetros foram estabelecidas.

Nas figuras 6.6 e 6.7 são apresentados os perfis de concentração da fuligem calculados para a razão de equivalência de 0,9 com teores de O<sub>2</sub> 21 e 25%. Já as figuras 6.8 e 6.9 apresentam os perfis de concentração da fuligem para a razão de equivalência de 1,1 com teores de O<sub>2</sub> de 21 e 25%. Estas razões de equivalência exprimem a tendência de formação para as outras razões de equivalência estudadas.

Nas figuras em questão, percebe-se um aumento da concentração da fuligem ao longo da câmara de combustão, em especial no início da chama com o uso do enriquecimento com oxigênio. Nesta região foi verificado um aumento significativo da concentração da fuligem, efeito este percebido em todas as razões de equivalência. Apesar de uma maior quantidade de oxigênio disponível na chama, não foi percebida uma redução da concentração da fuligem ao longo da chama.

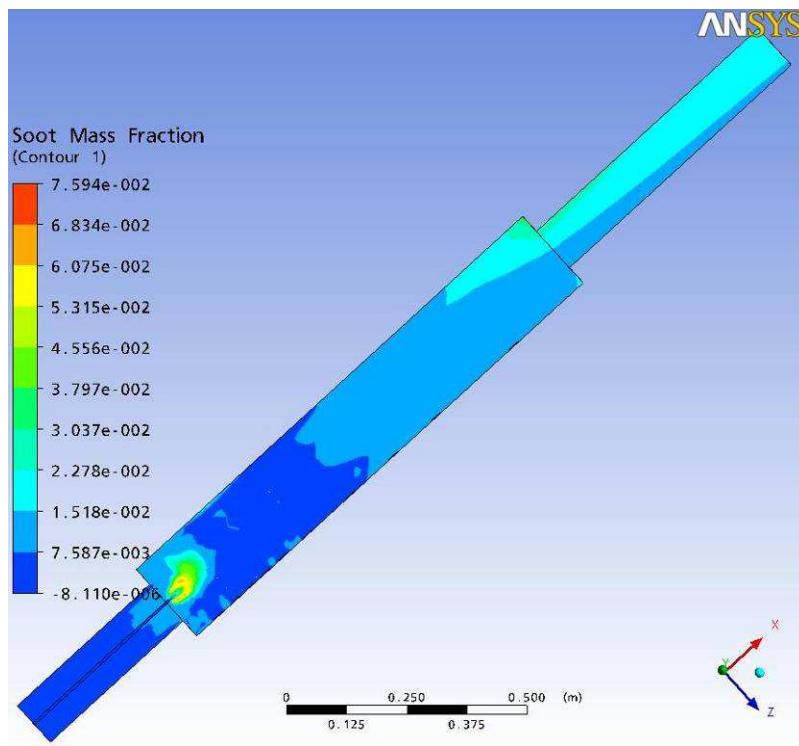


Figura 6.6: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência  $\varphi = 0,9$  e teor de  $O_2$  de 21%.

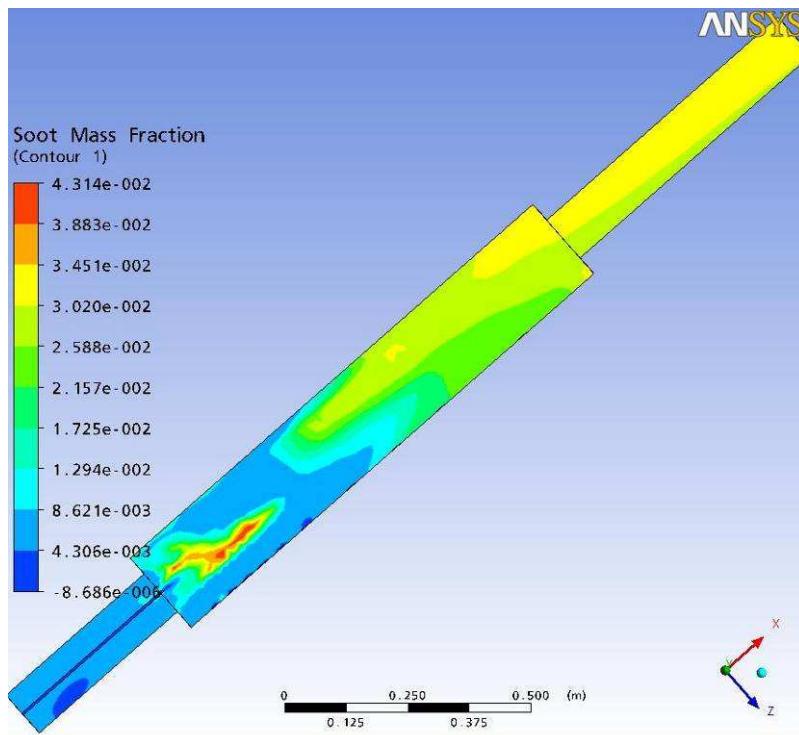


Figura 6.7: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência  $\varphi = 0,9$  e teor de  $O_2$  de 25%.

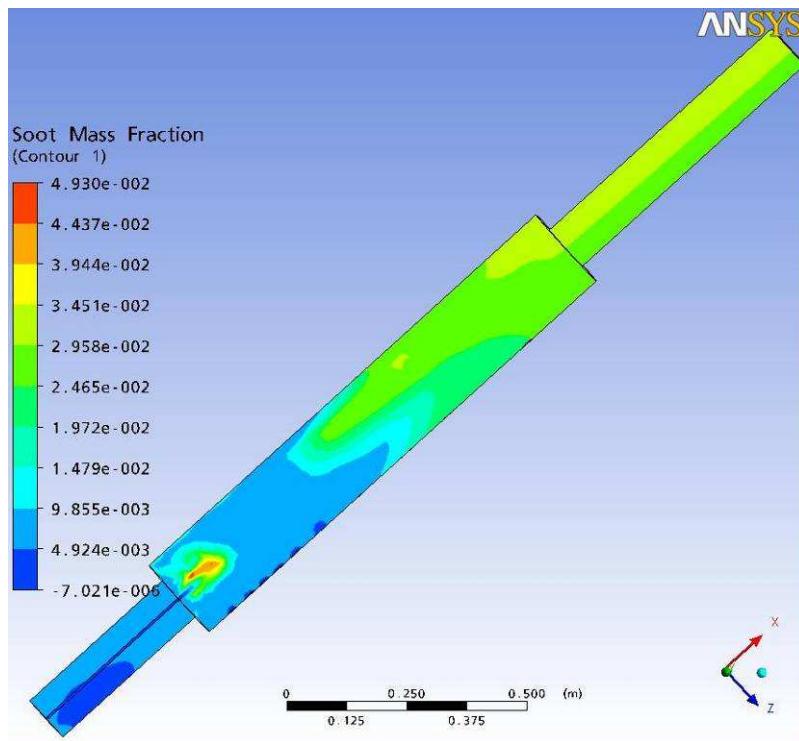


Figura 6.8: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência  $\phi = 1,1$  e teor de  $O_2$  de 21%.

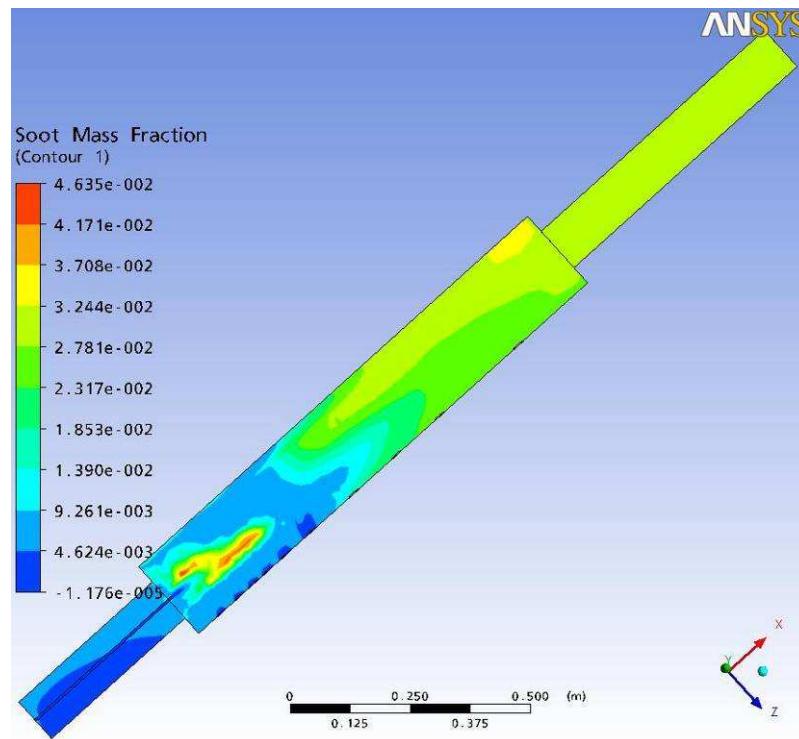


Figura 6.9: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência  $\phi = 1,1$  e teor de  $O_2$  de 25%.

Analisando a linha de centro da câmara onde é desenvolvida a chama, percebe-se que a utilização da OEC trouxe as chamas uma tendência de aumento da concentração da fuligem ao longo da câmara em comparação a queima com o ar atmosférico.

Apesar do modelo do CFX não ser específico para o uso da OEC, qualitativamente a expectativa de aumento da concentração da fuligem no início da chama foi atendida. Todavia a de redução no fim da câmara não foi verificada.

Os perfis de concentração da linha de centro podem ser melhor visualizados nas figuras de 6.10 a 6.13. A tendência do aumento da concentração da fuligem é confirmada em todas as condições com o uso da combustão enriquecida com oxigênio em relação ao caso de queima com o ar atmosférico.

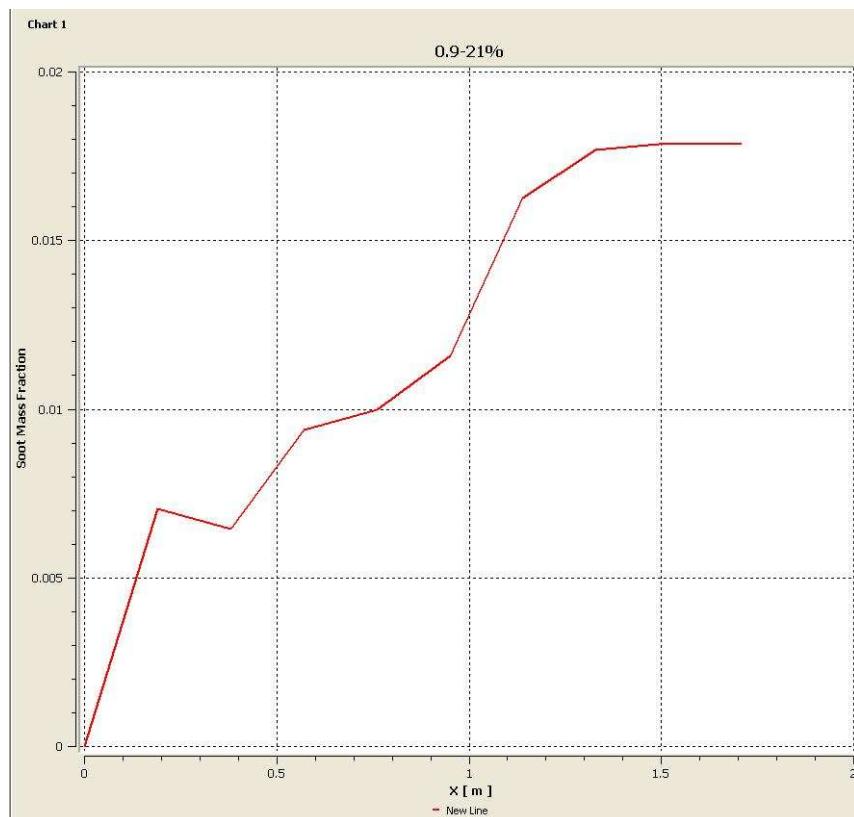


Figura 6.10: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência  $\phi = 0,9$  e teor de  $O_2$  de 21%.

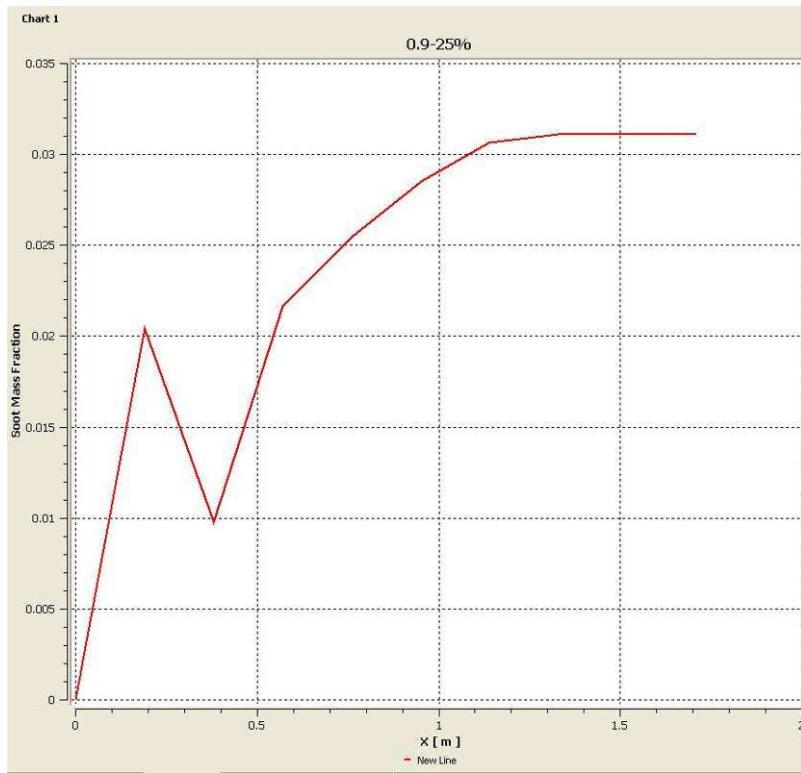


Figura 6.11: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência  $\phi = 0,9$  e teor de  $O_2$  de 25%.

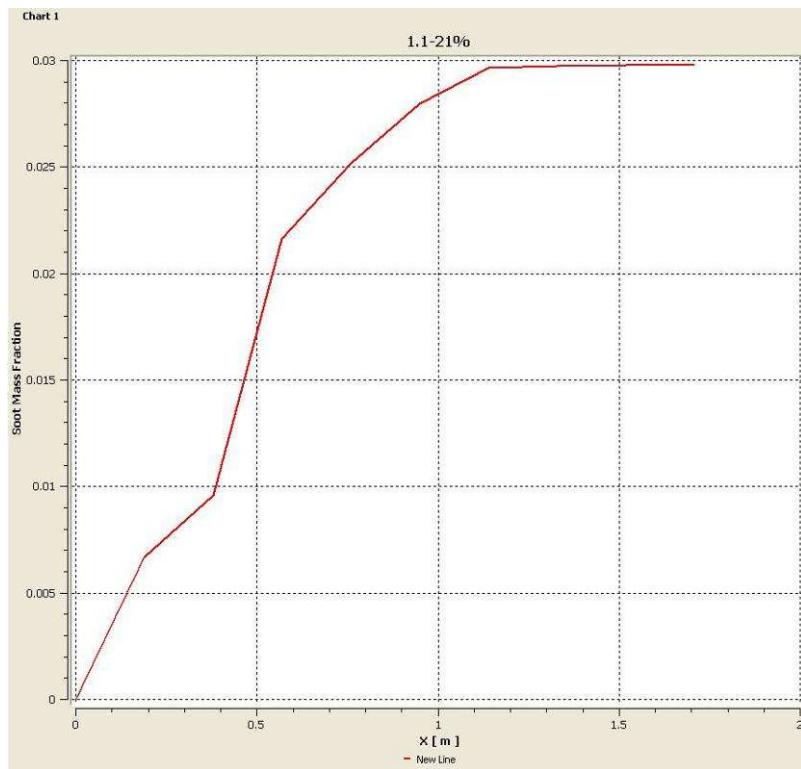


Figura 6.12: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência  $\phi = 1,1$  e teor de  $O_2$  de 21%.

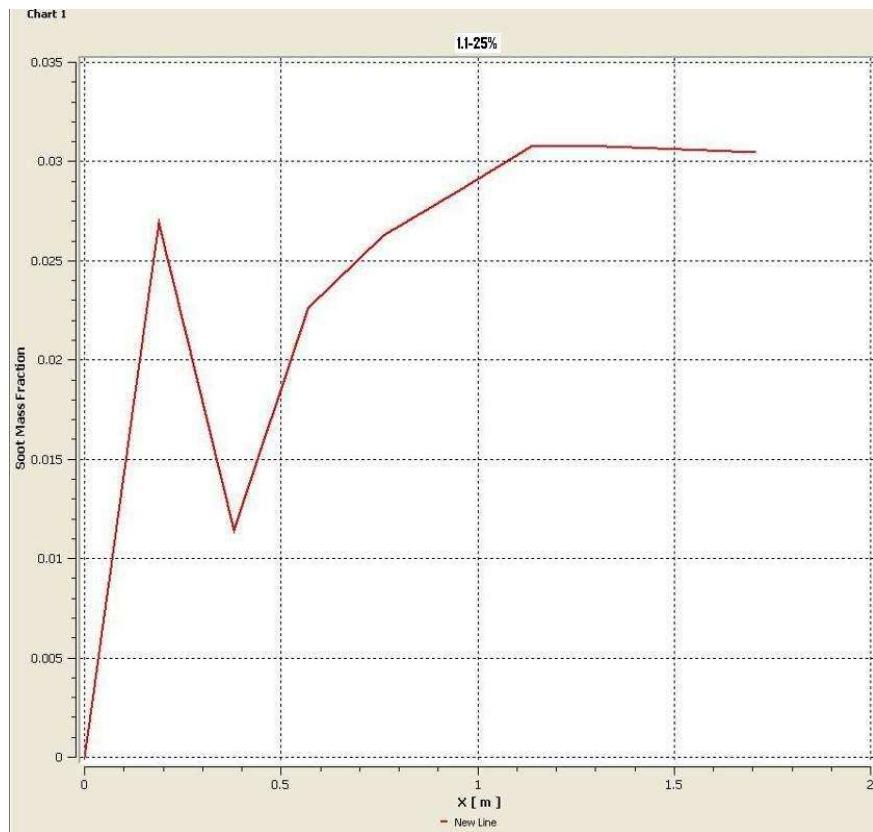


Figura 6.13: Fração mássica da fuligem encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência  $\phi = 1,1$  e teor de  $O_2$  de 25%.

Da mesma forma foi simulada a taxa de produção de NOx, representado pelo composto NO. As Figuras de 6.14 a 6.17 apresentam a fração molar de NOx ao longo da linha de centro da câmara, para as razões de equivalência de 0,9 e 1,1, em função dos teores de 21 e 25%.

Como expectativa, o aumento de formação da fuligem traria um aumento da radiação térmica e, por conseguinte uma redução da emissão de NOx na saída da câmara (em torno de  $X=1,5$  metros nas figuras). Todavia, o que se verifica na simulação é o aumento da emissão de NOx na câmara, possivelmente pelo aumento da temperatura percebido na simulação com o uso da OEC, não atendendo a expectativa gerada em torno da análise.

Na figura 6.18 os resultados da concentração de NOx na saída da câmara, em ppm, para todas as razões de equivalência foram compilados para uma análise global de tendência.

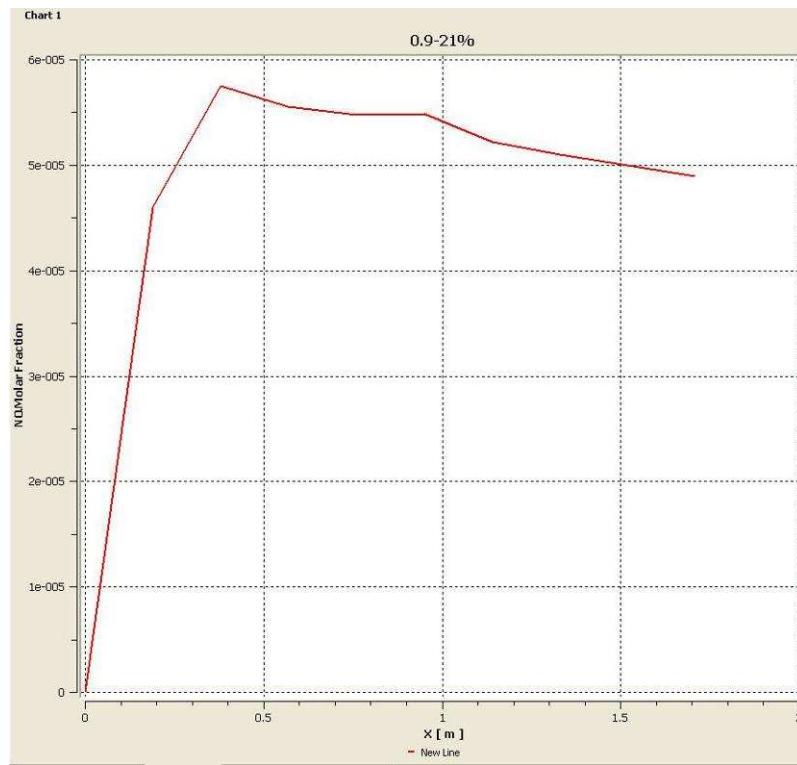


Figura 6.14: Fração molar de NO encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência  $\phi = 0,9$  e teor de  $O_2$  de 21%.

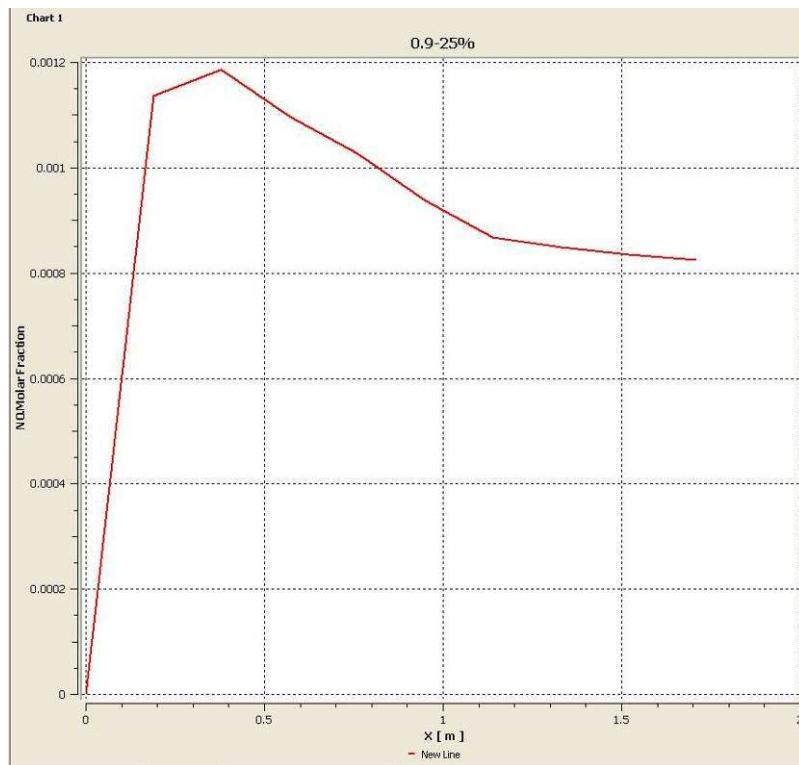


Figura 6.15: Fração molar de NO encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência  $\phi = 0,9$  e teor de  $O_2$  de 25%.

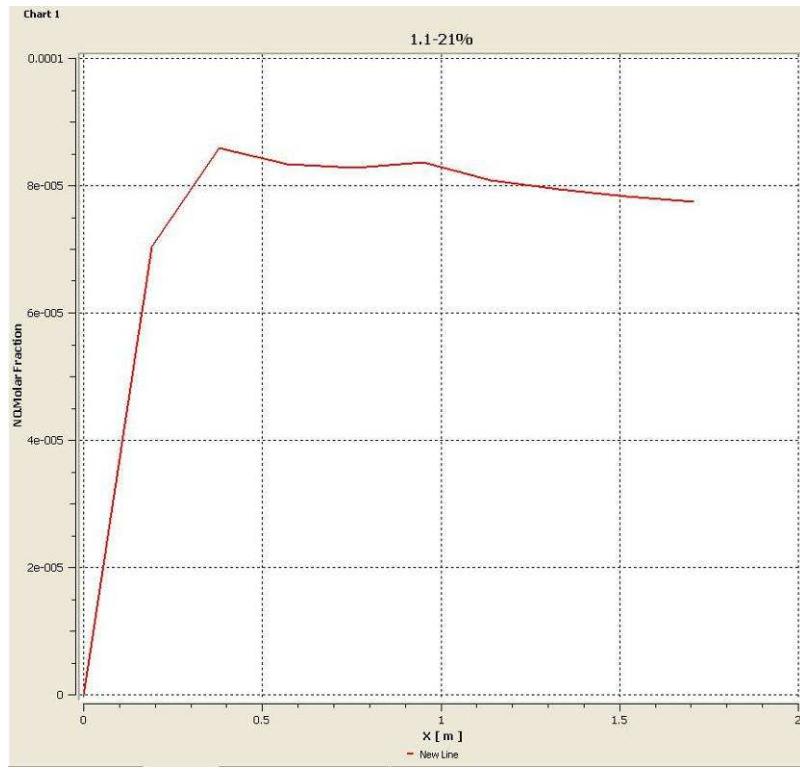


Figura 6.16: Fração molar de NO encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência  $\varphi = 1,1$  e teor de  $O_2$  de 21%.

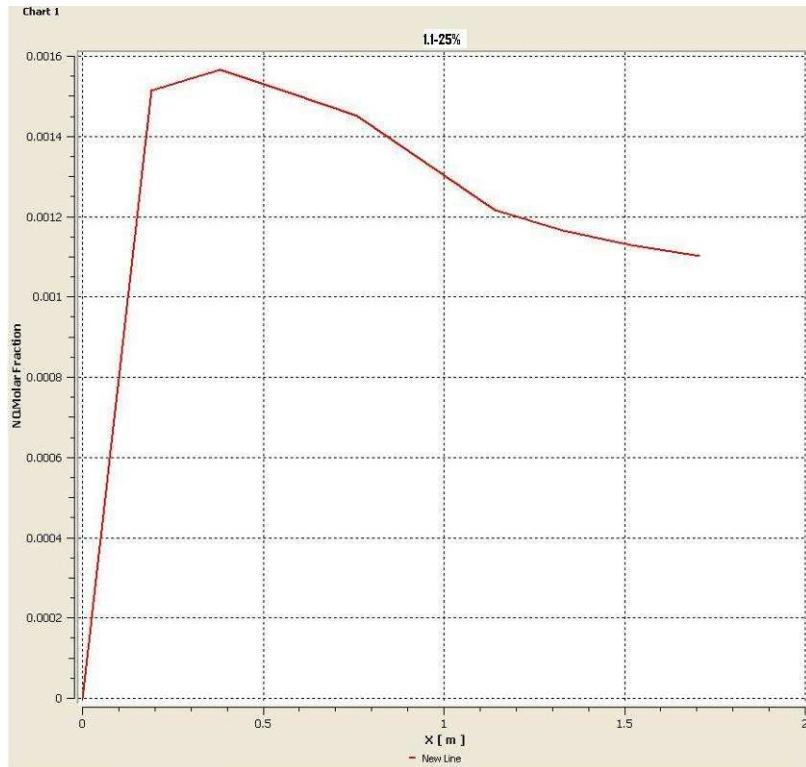


Figura 6.17: Fração molar de NO encontrada ao longo da linha de centro da câmara em função da razão de equivalência  $\varphi = 1,1$  e teor de  $O_2$  de 25%.

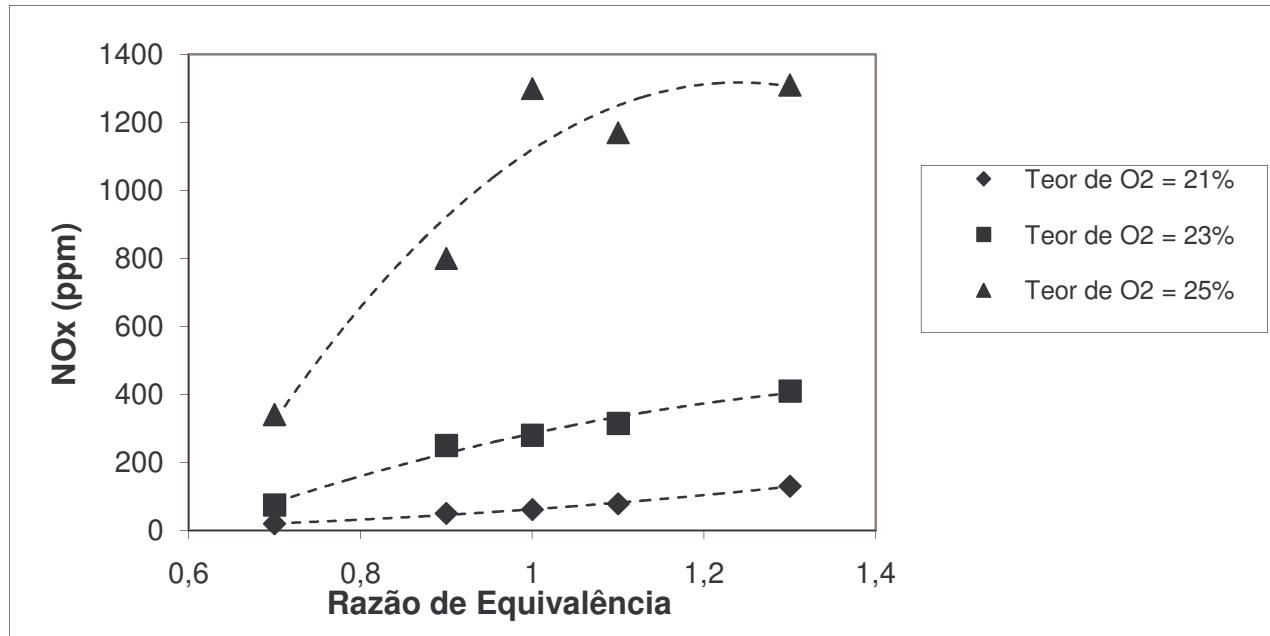


Figura 6.18: Concentração de NO na saída da câmara de combustão.

Na figura 6.18 percebe-se claramente a tendência verificada em todas as razões de equivalência do aumento da emissão de NOx com o uso da OEC. O aumento da formação da fuligem não trouxe resultados na redução da emissão de NOx. Possivelmente o modelo de radiação térmica no CFX não acopla adequadamente a influência da formação da fuligem neste modo de transferência de calor, e, com isso, houve um aumento contínuo da temperatura de chama, e, por consequência um aumento da formação de NOx térmico, aumentando a emissão de NOx.

Também foi simulada a radiação térmica que emerge nos pontos de medição na câmara. A figura 6.19 apresenta a média dos valores encontrados nos dez pontos de medição, para cada condição testada, mostrando a tendência da simulação para a radiação no espectro de influência da fuligem.

Verifica-se um aumento da transferência de calor com o uso da OEC, sendo potencializado nas duas condições de enriquecimento, em especial na condição de 25%. Isto possivelmente decorra do aumento em conjunto da temperatura da chama como também da formação de fuligem.

Com o aumento da temperatura espera-se um aumento da energia disponível para transferência como também da formação da fuligem. Com o aumento da concentração da fuligem, o meio para a transferência de calor é potencializado na chama.

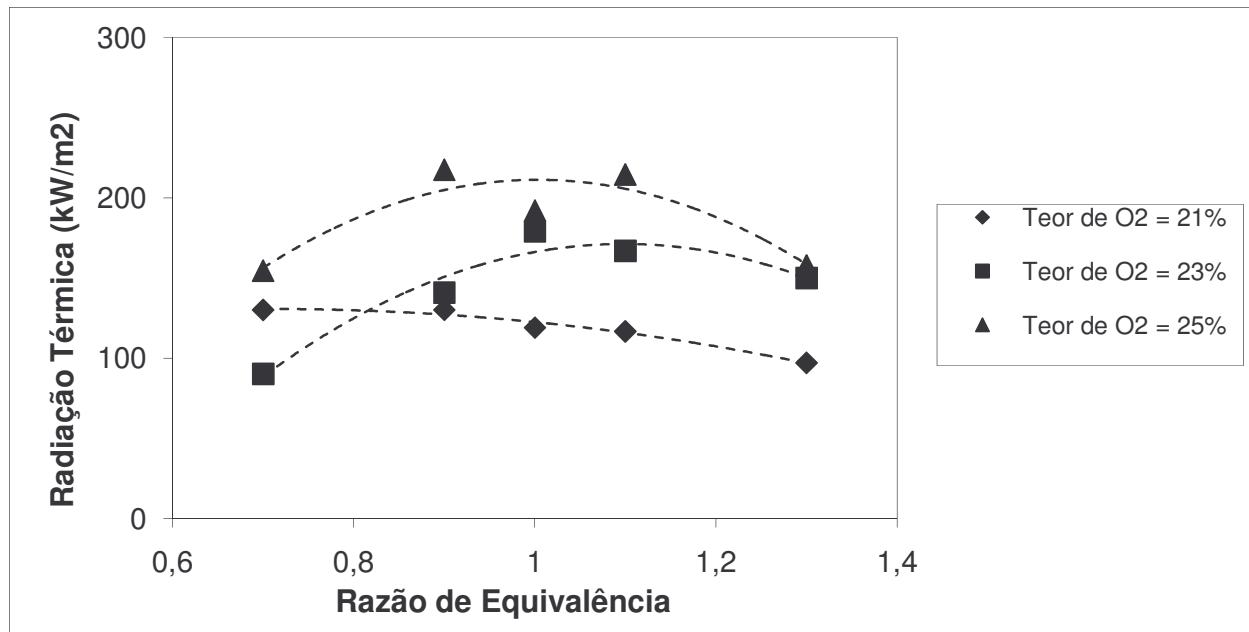


Figura 6.19: Radiação Térmica média encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência.

Por fim percebe-se que a simulação em CFX não possui a correlação esperada entre a formação da fuligem e de NO<sub>x</sub>, e, da radiação térmica. Apesar de que a radiação térmica tenha aumentado com a implementação da fuligem na chama.

Um dos possíveis pontos para a falha da interação entre estes fenômenos é a falta de um modelo adequado para a formação da fuligem com a OEC, bem como de um modelo adequado de radiação térmica que introduza a fuligem como meio participante na radiação.

### 6.1.3. Comparação das Simulações em MATLAB e ANSYS CFX.

Como passo final da avaliação dos resultados da simulação numérica foram comparados os resultados encontrados com os dois modelos testados. A figura 6.20 apresenta os resultados

médios da radiação térmica encontrados nos dez pontos de medição de radiação na câmara de combustão.

Verifica-se que os níveis de radiação para o modelo do MATLAB são bem menores do que os encontrados para o modelo no CFX. Outro ponto importante é a diferença de tendência do aumento da radiação com a OEC. Na simulação em CFX ocorre uma tendência de aumento da radiação térmica com o aumento do teor de oxigênio. Isto não ocorre com a simulação em MATLAB.

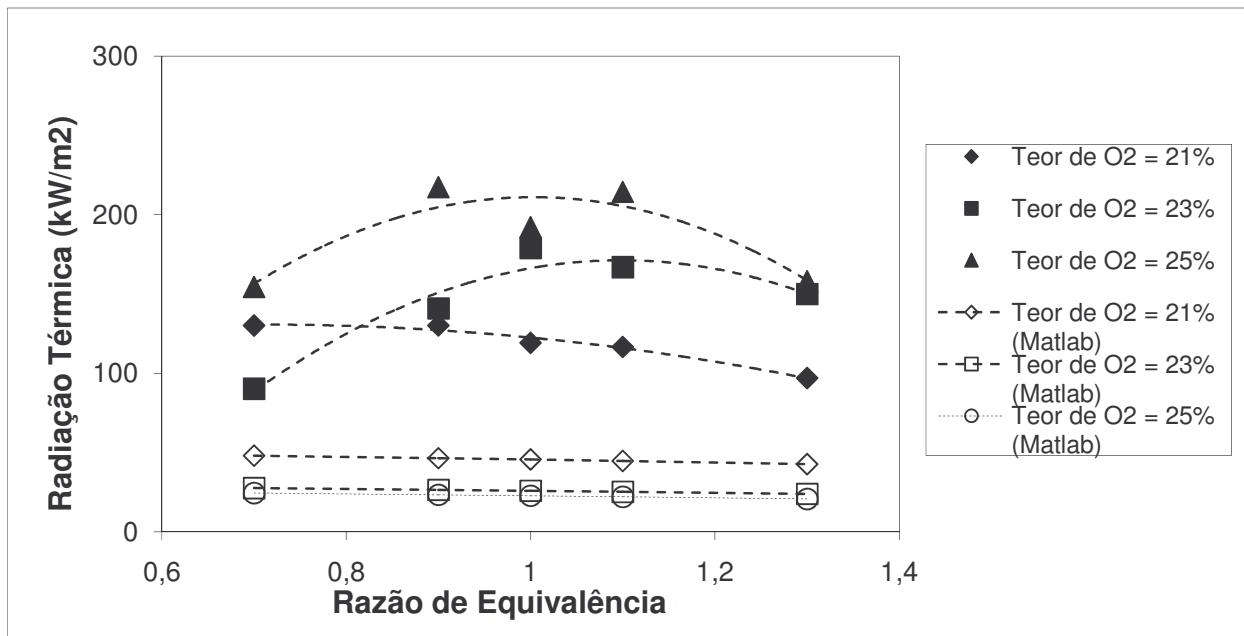


Figura 6.20: Radiação Térmica média encontrada ao longo da câmara em função da razão de equivalência – CFX versus MATLAB.

Na figura 6.21 é apresentada a comparação entre os resultados encontrados na simulação em MATLAB e CFX para a formação de NOx. Percebe-se tendências inversas para a concentração de NOx. Enquanto na simulação em MATLAB é identificada uma tendência de redução da emissão com o aumento da razão de equivalência, a simulação em CFX apresenta uma tendência de aumento da emissão. Isto pode ser em decorrência de que o modelo utilizado no CFX incorpora as contribuições na formação de NOx do modelo de Zeldovich como também do mecanismo imediato de NOx.

Com foco na correlação entre fuligem, NOx e radiação térmica, o modelo em CFX deveria ter o melhor desempenho para a redução de NOx. Todavia, esta correlação não foi percebida. Apesar de que, por hipótese, os resultados encontrados para a emissão de NOx no modelo em MATLAB são próximos de resultados experimentais encontrados em Santos *et al.* (2009), a tendência da radiação térmica foi incoerente com a expectativa do uso da OEC.

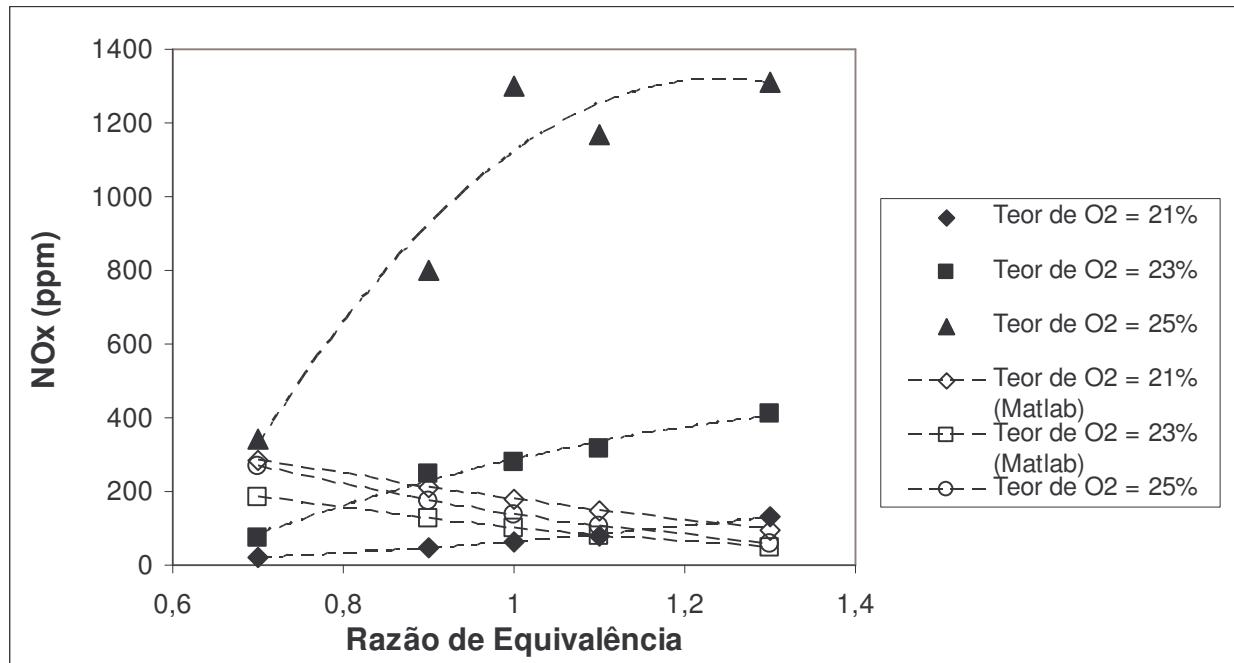


Figura 6.21: Concentração de NOx na saída da câmara de combustão – CFX versus MATLAB.

Para a simulação da formação da fuligem com o uso da OEC, tanto o modelo em MATLAB como o em CFX não atenderam por completo as expectativas, já que o objetivo era a implementação da formação no início da chama e a redução da concentração na região final da chama, em comparação com o caso de queima com o ar atmosférico. A simulação em MATLAB resultou em concentrações maiores para a queima com o ar atmosférico. Já a simulação em CFX resultou em um aumento contínuo da fuligem ao longo da chama.

## 6.2. Resultados Experimentais

### 6.2.1. Distribuição da Concentração de Fuligem na Chama Confinada

A distribuição de concentração da fuligem nas chamas confinadas de gás natural é apresentada em função da razão de equivalência e dos teores volumétricos de O<sub>2</sub> no ar de combustão.

A Figura 6.22 apresenta a distribuição da concentração da fuligem ao longo da chama confinada para a razão de equivalência  $\phi = 0,7$ .

Como é verificado, em alguns pontos da chama a detecção da concentração de fuligem não foi possível por conta da instabilidade da chama confinada como também pelo diâmetro da partícula de fuligem formada em chamas com combustível com pouca tendência a sua formação como é o caso do gás natural. Como o uso da OEC com o ar com teores de 23 e 25% percebe-se um aumento da concentração da fuligem em relação ao caso base. A média da concentração ao longo da chama é maior nestas condições. Na Figura 6.23 é apresentada a distribuição da concentração da fuligem para a condição de  $\phi = 0,9$ .

Nesta condição a detecção da concentração da fuligem começa a ficar mais difícil. A melhor detecção foi obtida na condição de teor volumétrico de 25%, o que podemos inferir que o diâmetro de partícula de fuligem nesta condição começa a ser maior, criando maiores aglomerados que podem ser identificados.

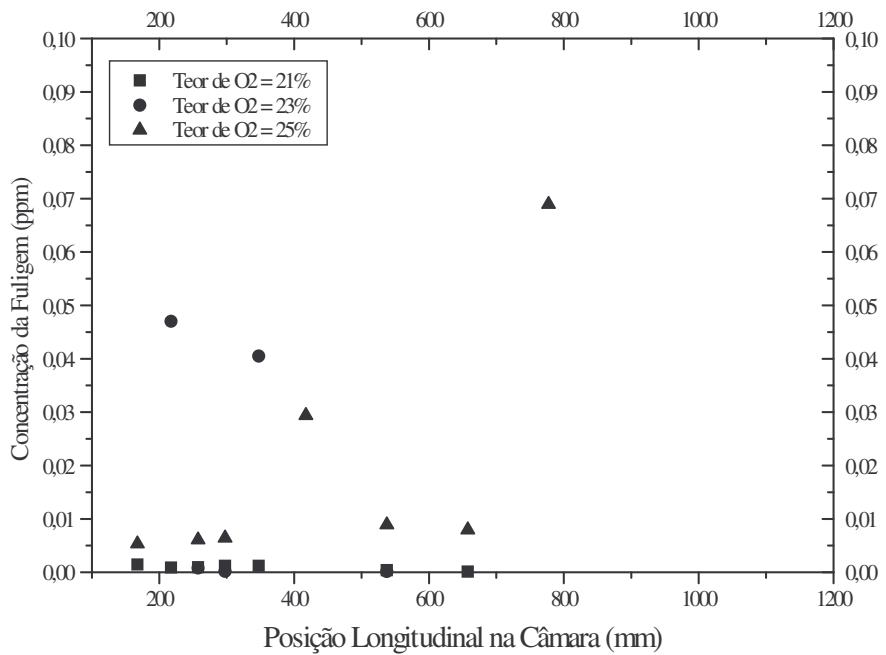


Figura 6.22: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para  $\phi = 0,7$ .

A Figura 6.24 traz a distribuição da concentração da fuligem ao longo da chama na condição de  $\phi = 1,0$  (condição de estequiometria).

Esta condição começa a trazer um fenômeno físico em que a concentração de fuligem na condição de enriquecimento do ar com oxigênio aumenta consideravelmente em relação ao caso base (ar na condição ambiente). Isto se deve ao aumento da temperatura decorrente ao enriquecimento que ocasiona maiores taxas de pirólise do combustível e uma maior produção de precursores da fuligem, o que ocasiona uma maior concentração da fuligem.

As Figuras 6.25 e 6.26 identificam a concentração da fuligem nas condições de razões de equivalência de  $\phi = 1,1$  e  $\phi = 1,3$ .

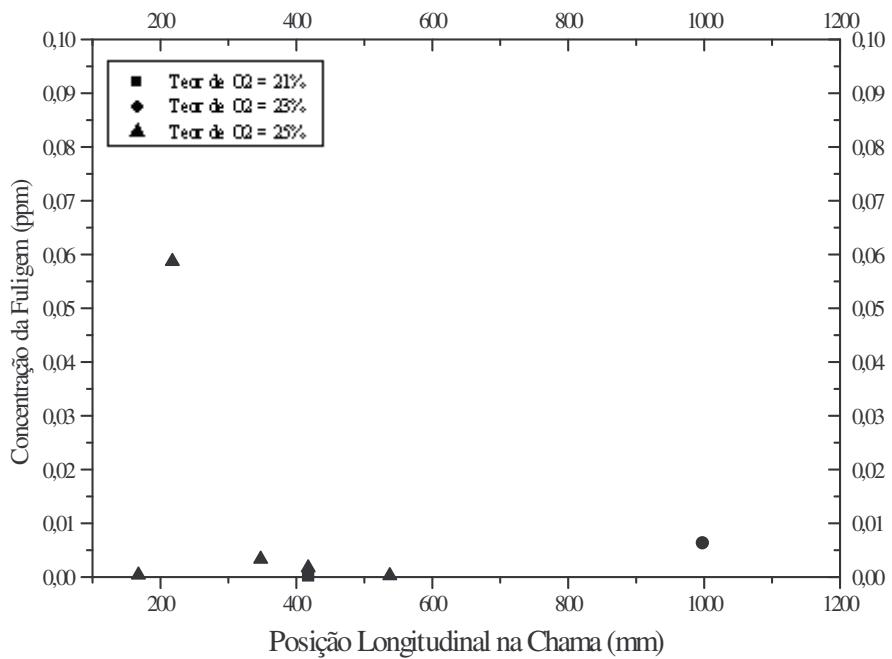


Figura 6.23: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para  $\varphi = 0,9$ .

Nestas duas condições percebe-se um aumento da concentração da fuligem com o uso da OEC. Tanto na razão de equivalência de  $\varphi = 1,1$  como de  $1,3$  houve um aumento da concentração da fuligem, em especial para a condição de 25%. O aumento da concentração da fuligem, como nos casos anteriores, se deve ao aumento da formação de precursores com o uso da OEC. Um fator adicional é em decorrência do aumento de hidrocarbonetos não queimados disponíveis nestas condições, já que nestas razões de equivalência há uma redução de oxidante disponível (falta de ar). Os hidrocarbonetos não queimados podem servir de área superficial para o crescimento de estruturas poliaromáticas, que são precursoras das partículas de fuligem, aumentando a concentração da fuligem. Na condição de  $\varphi = 1,3$  o problema de detecção com a utilização do laser volta a ocorrer com uma maior incidência.

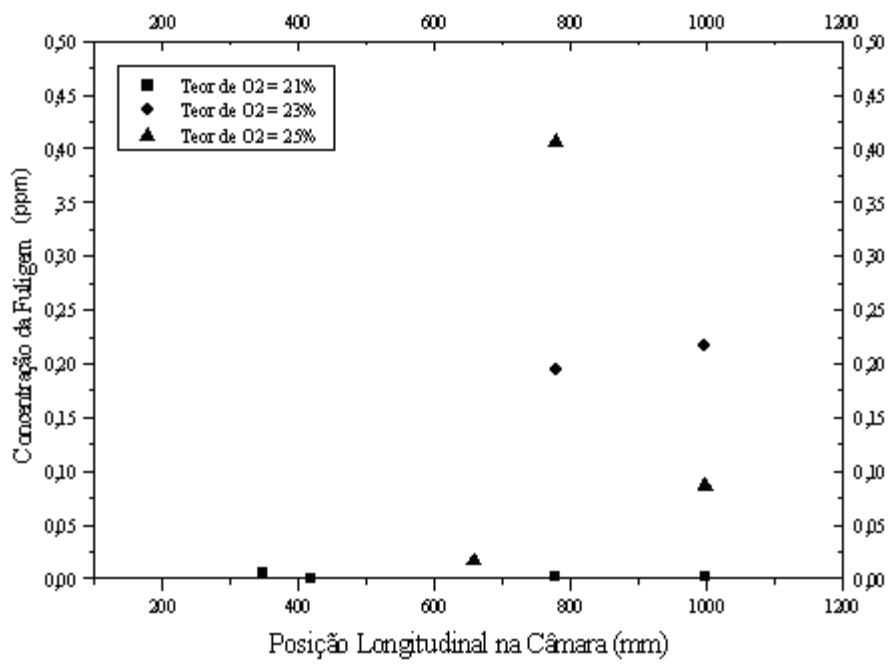


Figura 6.24: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para  $\phi = 1.0$ .

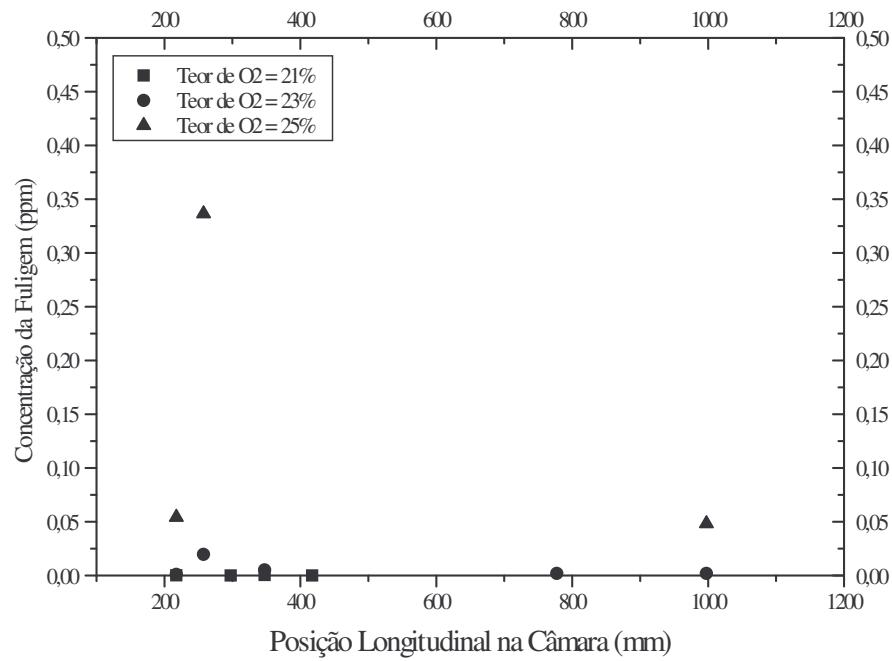


Figura 6.25: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para  $\phi = 1.1$ .

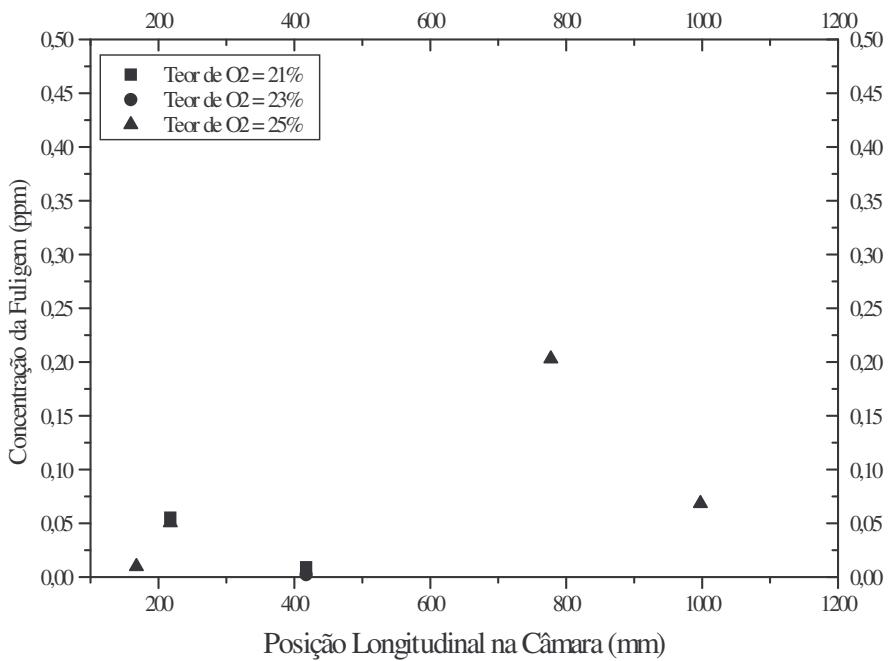


Figura 6.26: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para  $\phi = 1,3$ .

### 6.2.2. Efeitos Globais na Distribuição da Concentração de Fuligem na Chama Confinada com a OEC

Para a análise dos efeitos globais na formação da fuligem em chamas confinadas de gás natural foi baseada nos valores encontrados para a concentração da fuligem na chama nas condições testadas, como também pelas características de luminosidade da chama, um indicativo da existência da fuligem – mecanismo também avaliado por Andersson *et al.* (2008). Estas duas análises acabam por determinar a tendência de formação na chama.

Os valores da concentração de fuligem na chama são determinados através das médias dos valores de concentração encontrados ao longo da chama – uma maneira de avaliação global da concentração da fuligem –, nos pontos onde as medições foram possíveis, já que pela instabilidade da chama no estado de confinamento, em alguns pontos da câmara de combustão, não permitiu a determinação da concentração. Outro fator de não-detecção de partículas de fuligem, é a não absorção da potência do laser por partículas com menores diâmetros e seus aglomerados, o que impede o cálculo da concentração da fuligem, como é o caso de chamas de

gás natural. Por conta destas possibilidades de não-detecção que a utilização da luminosidade da chama tornou-se importante para a avaliação qualitativa da tendência de formação da fuligem.

A Figura 6.27 apresenta a concentração da fuligem nas condições avaliadas. Foram avaliadas as condições de não enriquecimento com O<sub>2</sub> (teor volumétrico de O<sub>2</sub> no oxidante de 21% – ar puro), com enriquecimento com O<sub>2</sub> do ar de combustão de 2 e 4% – teor volumétrico de O<sub>2</sub> no oxidante de 23% e 25% respectivamente. Todas as condições foram avaliadas com a razão de equivalência como o parâmetro base, variando numa faixa de 0,7 a 1,3.

Para as condições de ar puro é identificada uma pequena formação da fuligem na chama. Esta tendência é verificada para todas as razões de equivalência. Isto pode ser explicado pela baixa tendência à formação de material particulado em chamas de gás natural, conforme comentado por Vieira *et al.* (2005). Esta tendência também pode ser identificada através da Figura 6.28.

A Figura 6.28 apresenta o aspecto visual das chamas na câmara de combustão, nas condições testadas com a queima de gás natural com o ar puro. Verifica-se que a chama possui coloração azulada, característica da emissão de radiação térmica na banda do visível por gases como CO<sub>2</sub> e vapor de água. Isto é um indicativo indireto de que nestas condições a concentração da fuligem na chama é baixa. Esta tendência é verificada em todas as razões de equivalência, que abrange desde condições com falta de O<sub>2</sub> no ar de combustão até o excesso deste.

Já para a condição de teor volumétrico de ar com 23% podemos verificar também uma baixa concentração de fuligem.

Como descrito anteriormente, a baixa concentração encontrada pode ser uma resultado da não detecção pela técnica utilizada como também pelo tamanho de partícula encontrado nas condições testadas para o teor de 23%.

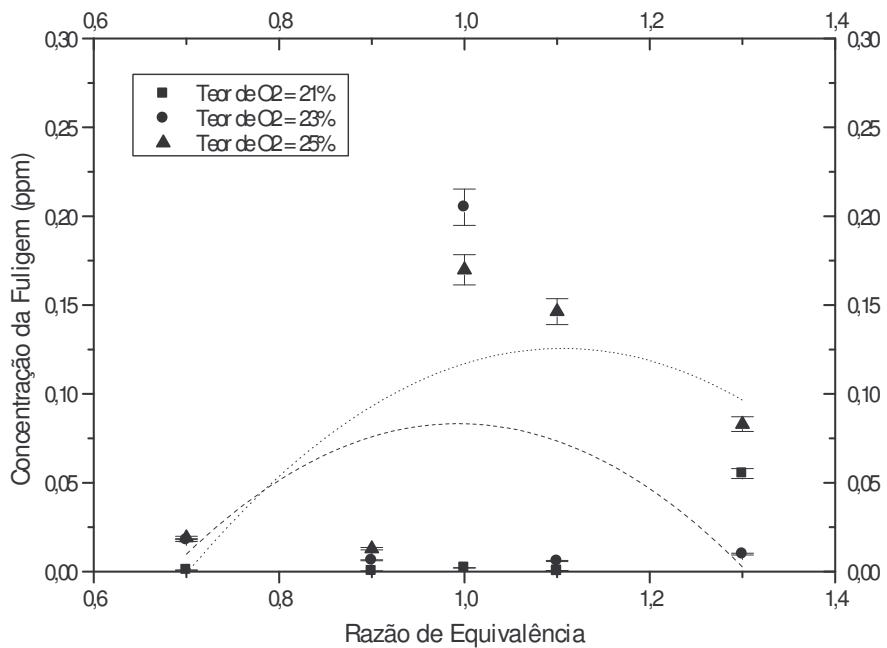


Figura 6.27: Concentração de Fuligem na câmara na queima de gás natural.

Todavia somente com os resultados encontrados para a concentração da fuligem, não são suficientes para a avaliação desta condição. Na maioria das condições de equivalência não foi identificada uma maior formação de fuligem com relação ao caso de queima com ar puro, com exceção a razão de equivalência igual a um (condição estequiométrica). A análise em conjunto da formação da fuligem e da luminosidade da chama se torna importante para avaliar a tendência de formação nesta condição.

A Figura 6.29 apresenta o aspecto visual típico de chamas de gás natural produzidas na câmara de combustão com o oxidante com teores de  $O_2$  de 23 e 25%. É percebido que as chamas nestas condições possuem intensa luminosidade, característica típica de chamas com grande tendência de formação de fuligem. Esta luminosidade se deve ao espectro do visível da radiação térmica em que esta é emitida, com comprimento de onda em torno de 0,6 microns, característica marcante de chamas com fuligem.

Esta constatação mostra que na condição com enriquecimento com  $O_2$  existe uma maior formação de fuligem. É provável que a baixa detecção da concentração da fuligem na condição e 23% se deva a instabilidade da chama na condição de confinamento como também pela não absorção da potência do laser das partículas.



Figura 6.28: Aspecto visual da chama de gás natural sendo queimado com ar puro.

Na condição de enriquecimento de 4% (teor volumétrico de 25%) é notado um aumento da formação de fuligem, comparado aos casos de 21 e 23%. Isto se deve ao efeito do oxigênio aumentar a formação de radicais precursores da fuligem na zona de pirólise da chama, o que permite a formação e crescimento superficial de uma maior quantidade de partículas de fuligem. Isto pode também ser validado pelo aspecto visual com intensa luminosidade nas chamas com esta condição como visto na Figura 6.29.

Comparado os três teores de oxigênio testados percebemos um aumento da formação de fuligem com o uso do enriquecimento, em especial na condição de 25%. Isto se deve ao fato já explicado do aumento da formação de precursores na zona de pirólise.

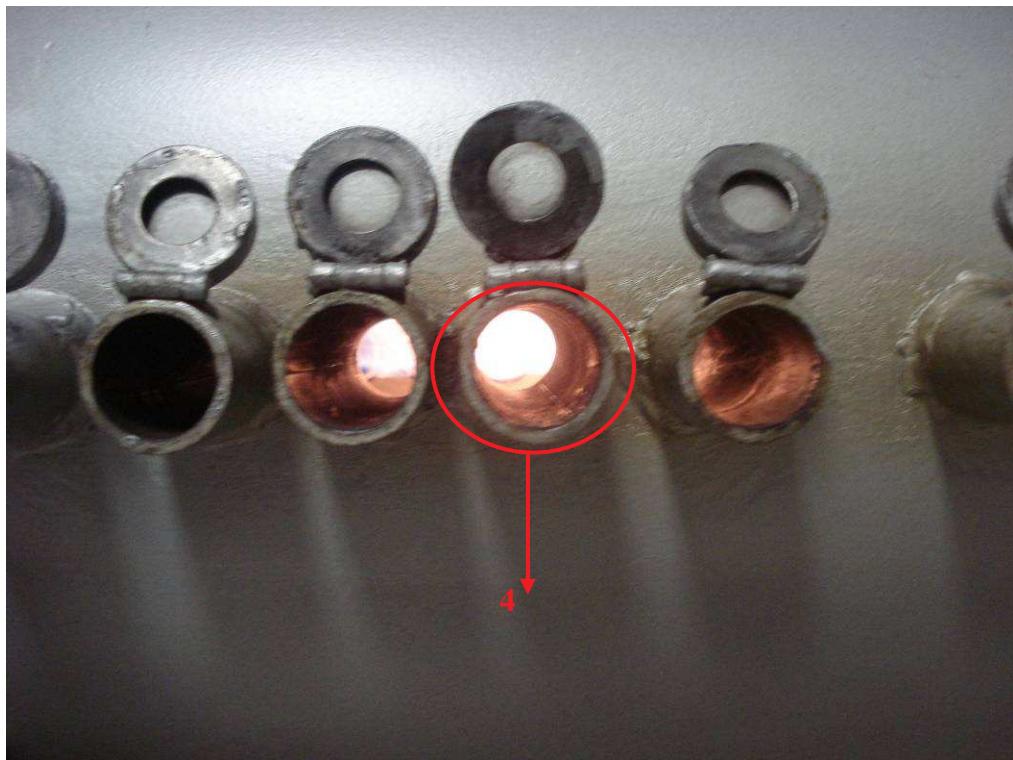


Figura 6.29: Aspecto visual da chama de gás natural sendo queimado com ar enriquecido com O<sub>2</sub>.

Para uma melhor avaliação da influência da razão de equivalência na formação da fuligem acoplada ao aumento do teor volumétrico de O<sub>2</sub> no ar de combustão, na Figura 6.30 é apresentada a concentração da fuligem em função direta da razão de equivalência associada ao teor de O<sub>2</sub>.

Analizando os resultados pode-se verificar que as razões de equivalência que possuem uma maior temperatura de chama presumida, possuem uma maior tendência a formação da fuligem, em especial nas condições com enriquecimento por O<sub>2</sub> na faixa de 4% - teor volumétrico de O<sub>2</sub> de 25%. As razões de equivalência que se destacam são as condições de 1,0, 1,1 e 1,3.

O mecanismo que possivelmente predomina nesta situação é a maior formação dos precursores da fuligem com o aumento da taxa de pirólise do combustível em decorrência da existência do O<sub>2</sub> nesta região da chama e pelo aumento da temperatura decorrente do uso da OEC.

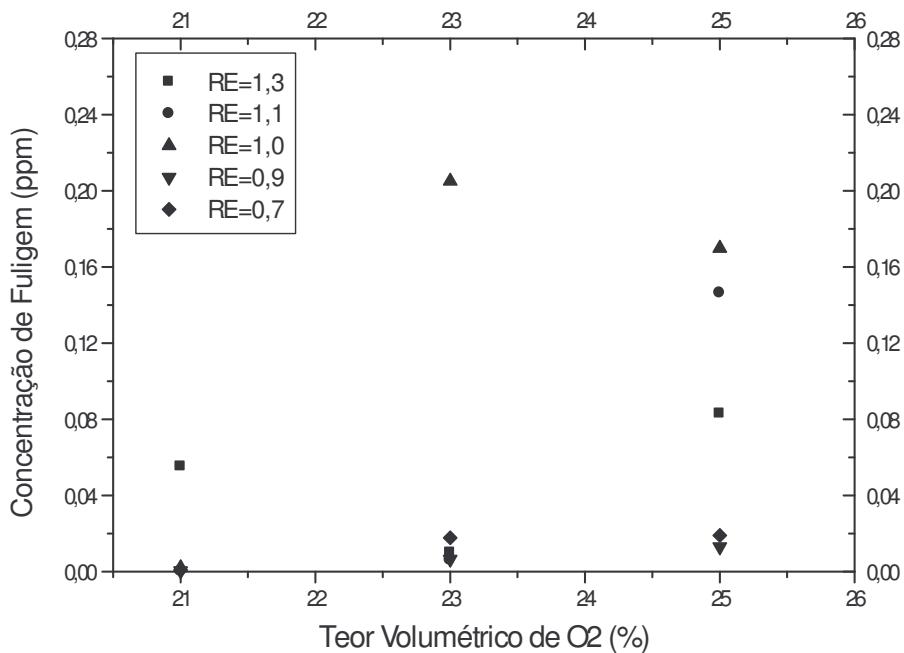


Figura 6.30: Concentração de fuligem na câmara na queima de gás natural como função da razão de equivalência.

Para a validação desta tendência, também foram realizados ensaios experimentais nas mesmas condições na queima confinada de acetileno, um gás com grande tendência a formação de fuligem.

Na Figura 6.31 é apresentada a concentração de fuligem para a queima de acetileno com os três teores e cinco razões de equivalência testadas com a queima de gás natural.

Com a queima de acetileno percebe-se uma inversão da tendência a formação da fuligem em comparação a queima de gás natural. Na condição de teor volumétrico de 21%, a concentração de fuligem é mais acentuada do que as condições com o enriquecimento com o O<sub>2</sub>. A tendência de uma maior concentração de fuligem na condição de 25% em relação à condição de 23% também é identificada na queima de acetileno.

Esta inversão possivelmente se deve a redução do oxigênio disponível na zona de oxidação da chama, o que diminui a eficiência de oxidação dos aglomerados de fuligem formados, aumentando a concentração da fuligem no fim da câmara, como também pelo acúmulo de fuligem vaporizada (fumaça negra) no fim da câmara que também aumenta a concentração da fuligem nesta região – isto decorre da característica de tiragem dos gases na câmara – e, com isso, aumentando a média da concentração de fuligem de toda a chama. Esta condição é típica de combustíveis com uma maior tendência à formação da fuligem. Esta tendência é verificada em todas as razões de equivalência. Já para as condições de 23 e 25%, a eficiência de oxidação é ampliada, reduzindo a média de concentração da fuligem.

Na Figura 6.32 podemos verificar a intensa formação de fuligem em chamas de acetileno. O forte aspecto luminoso desta chama indica uma maior concentração de fuligem nestas chamas. Esta tendência é identificada em todas as razões de equivalência com também em todos os níveis de oxigênio testados.

A queima do gás natural por possuir pouca tendência a fuligem não tem este comportamento na condição de 21%. Somente com o uso do O<sub>2</sub> no ar de combustão, o gás natural começa a produzir precursores de fuligem para o aumento da concentração ao longo da chama. Com o enriquecimento, a tendência de aumento da formação da fuligem comparando os casos de 23 e 25% é identificada no gás natural como também no acetileno.

### **6.2.3. Distribuição da Radiação Térmica na Chama Confinada**

A Figura 6.33 apresenta a distribuição longitudinal da radiação térmica para a queima de gás natural na razão de equivalência de  $\varphi = 0,7$  na câmara de combustão. Percebe-se que com o uso da OEC a transferência de calor emitida por radiação na faixa de interesse da fuligem é ampliada em comparação com a queima com o ar puro. Isto se deve ao aumento da formação da fuligem nesta condição que implementada a transferência da maior energia disponível nesta condição com os teores de 23 e 25%, já que a temperatura de chama é maior com o aumento do teor volumétrico do oxigênio no ar de combustão.

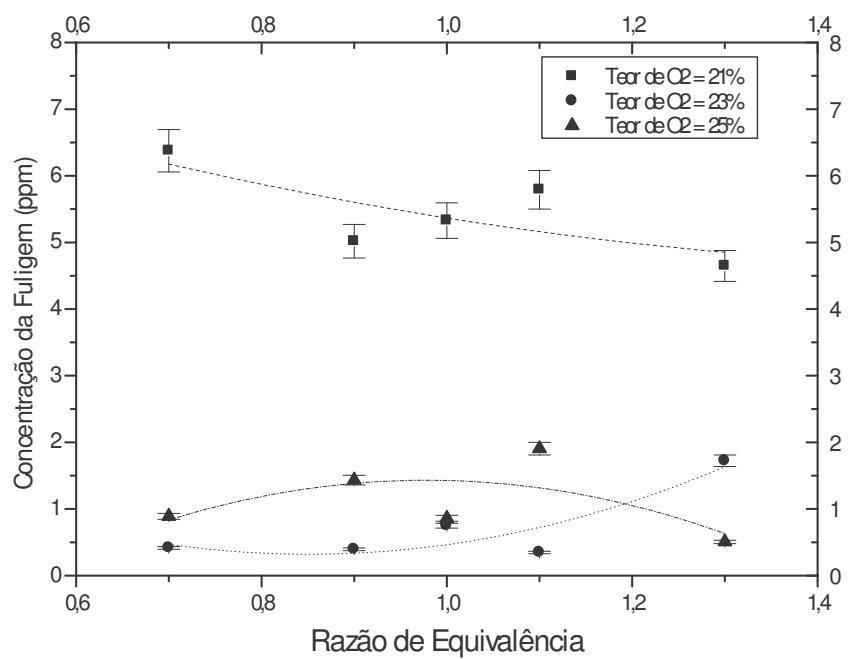


Figura 6.31: Concentração de Fuligem na câmara na queima de acetileno.

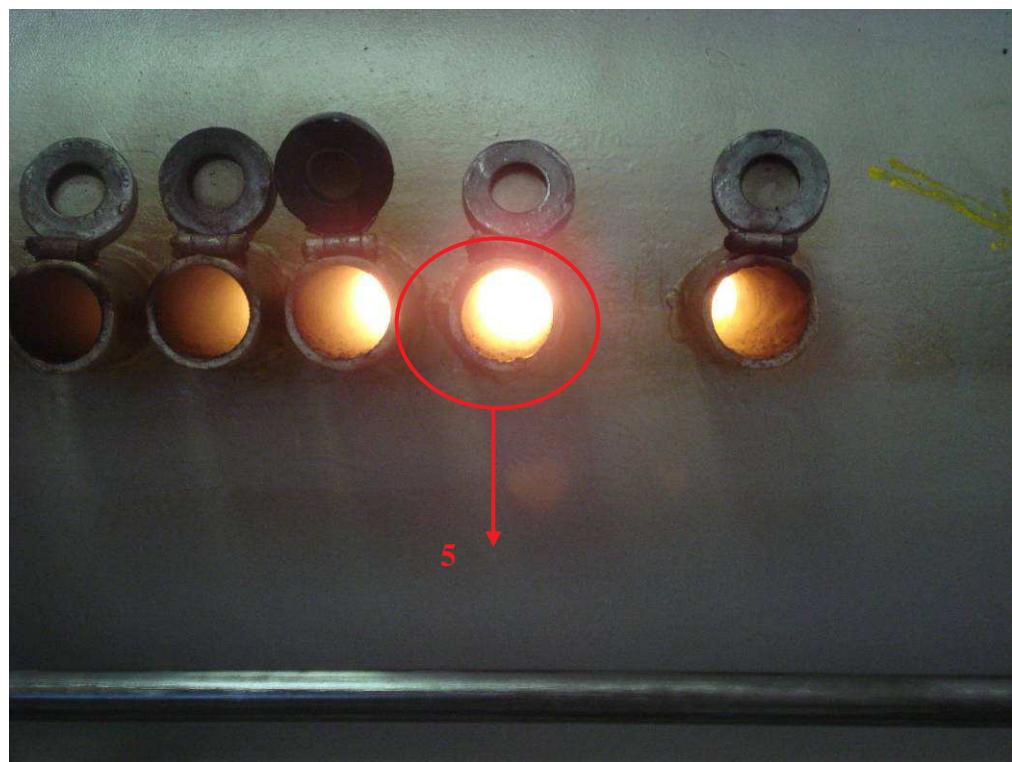


Figura 6.32: Aspecto visual da chama de acetileno sendo queimado com ar puro.

A Figura 6.34 apresenta a distribuição longitudinal da radiação térmica para a razão de equivalência de  $\phi = 0,9$ . De forma análoga a condição de  $\phi = 0,7$ , a radiação térmica também foi implementada com o uso da OEC. A justificativa para este comportamento é semelhante ao descrito para a condição de  $\phi = 0,7$ .

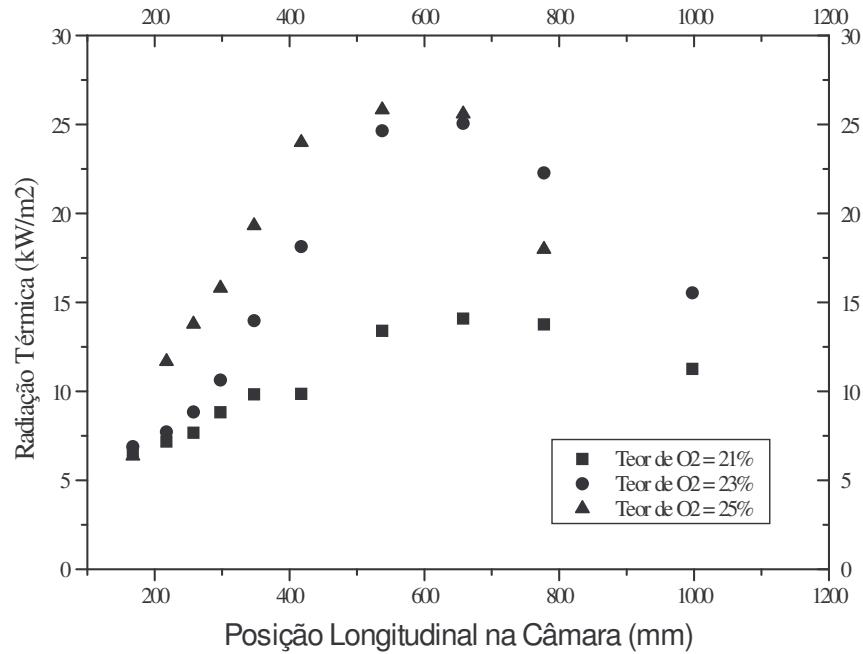


Figura 6.33: Distribuição da Radiação Térmica ao Longo da Chama para  $\phi = 0,7$ .

As Figuras 6.35 a 6.37 apresentam a distribuição longitudinal da radiação térmica para as razões de equivalência de 1,0 a 1,3. Em todas as condições há um aumento da transferência de calor por radiação pela chama com o uso da OEC pela influência do aumento da concentração da fuligem como também pelo aumento da temperatura de chama.

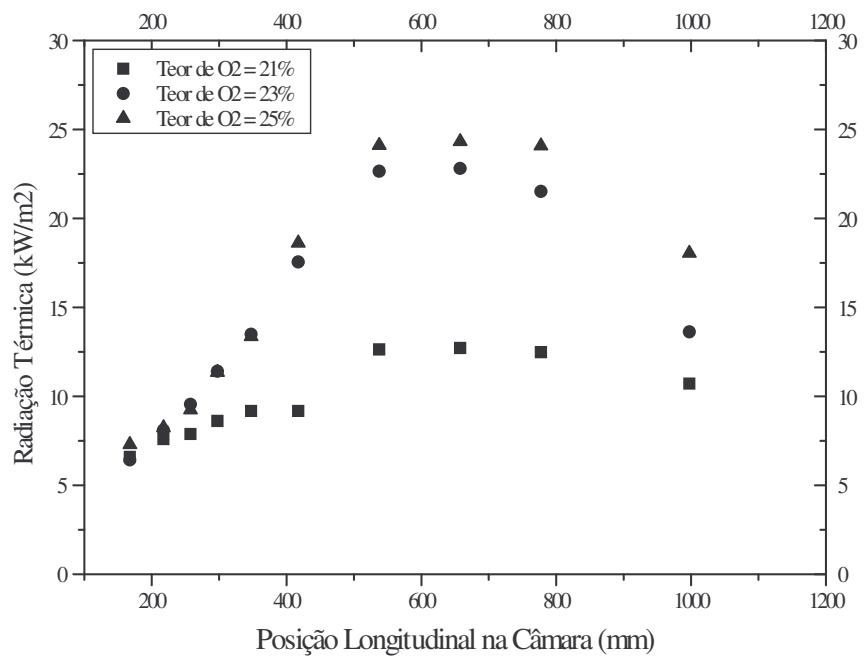


Figura 6.34: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para  $\phi = 0,9$ .

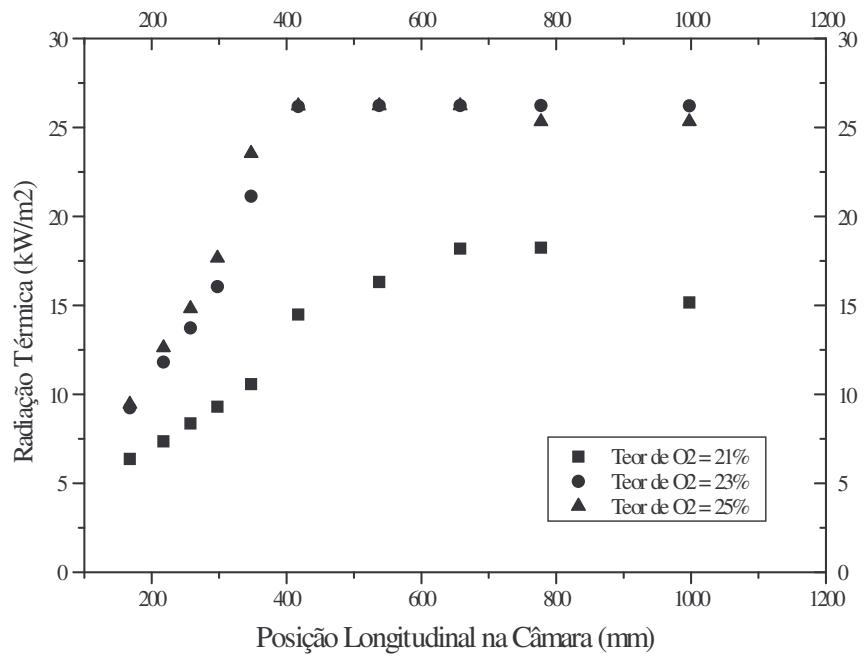


Figura 6.35: Distribuição da Radiação Térmica ao Longo da Chama para  $\phi = 1,0$ .

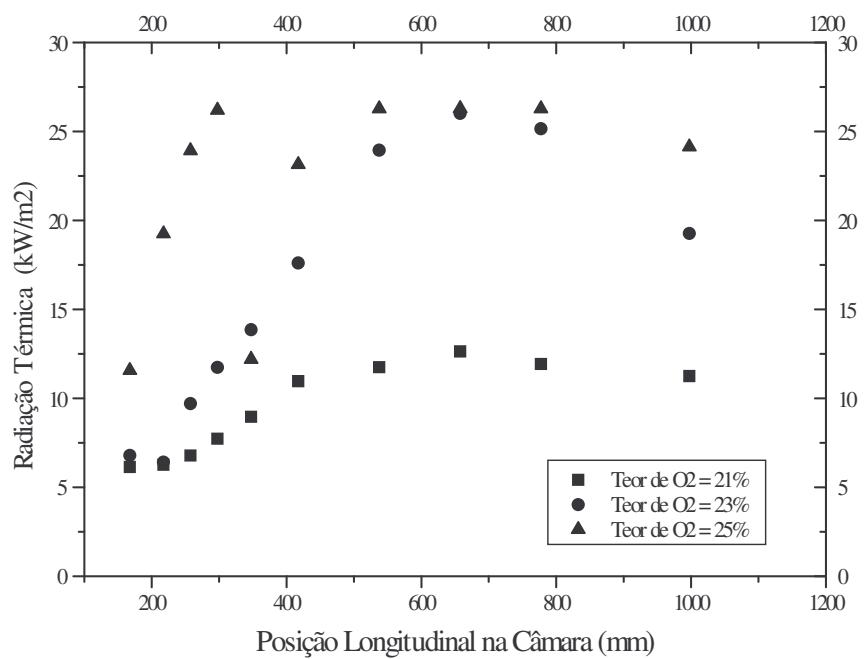


Figura 6.36: Distribuição da Concentração da Fuligem ao Longo da Chama para  $\phi = 1,1$ .

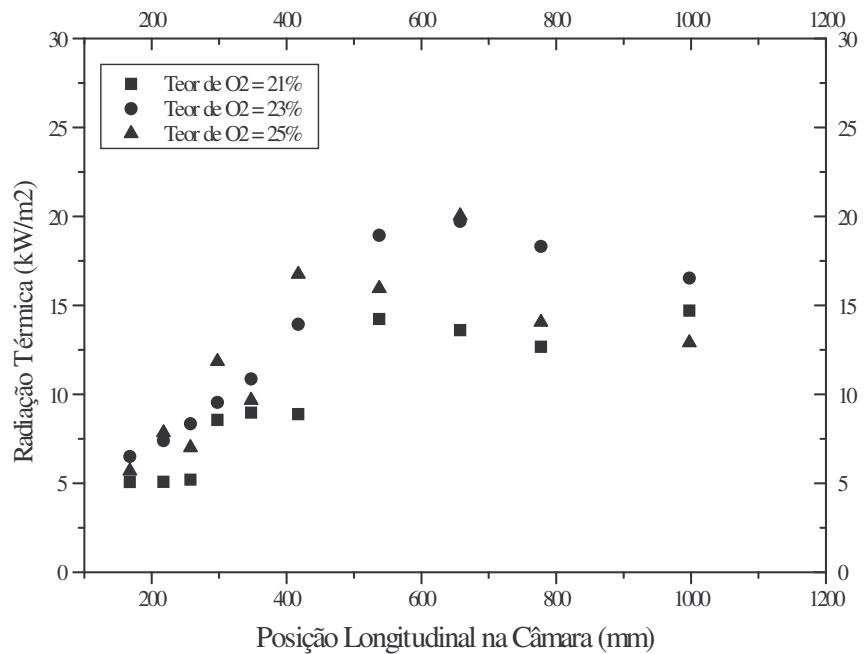


Figura 6.37: Distribuição da Radiação Térmica ao Longo da Chama para  $\phi = 1,3$ .

A sensibilidade a estes efeitos está evidenciada com o aumento da razão de equivalência. Nas condições de 1,0 e 1,1 houve um aumento considerável da transferência de calor em decorrência de uma maior formação da fuligem – identificada na Figura 6.27 – como também pelo maior aumento da temperatura de chama nestas condições.

Já para a razão de equivalência de 1,3 houve também o aumento de transferência de calor, todavia com menor incidência. Isto se deve tanto pelo aumento moderado da formação da fuligem como também pelo menor aumento da temperatura de chama nesta condição em relação às anteriores.

De modo geral podemos identificar o aumento da transferência de calor pelo mecanismo de radiação térmica com o uso da OEC.

#### **6.2.4. Efeitos Globais na Distribuição da Radiação Térmica na Chama Confinada com a OEC**

A análise global da radiação térmica nas chamas confinadas de gás natural foi baseada nos resultados encontrados nas chamas nas condições testadas, determinados através das médias dos valores de radiação verificados ao longo da chama na faixa de interesse e influência da fuligem.

A Figura 6.38 apresenta a radiação térmica ao longo da câmara de combustão nas chamas testadas de gás natural. A partir da análise dos resultados encontrados, percebe-se que o uso da OEC aumenta de forma efetiva a radiação térmica emitida pela chama, em especial na condição de 4% de enriquecimento (teor de O<sub>2</sub> de 25%). O aumento chega a um valor médio de 59% em relação ao caso base com a queima com ar puro. Isto se deve ao aumento da temperatura da chama, como também ao aumento da formação da fuligem nestas condições já que a energia disponível só será transferida com uma maior efetividade pela chama se nesta existir componentes que transfiram esta energia. Esta tendência foi verificada em todas as razões de equivalência.

A OEC tem a tendência de aumento da temperatura de chama, e, por conseguinte, aumenta a energia disponível para a transferência de calor por radiação térmica. Se a chama é composta

por componentes com uma maior tendência para transferir calor por radiação, mais energia será transferida para aquecer alguma superfície ou carga a ser processada.

Com a OEC, a formação de fuligem é aumentada, como mostrado anteriormente, o que também causa uma maior transferência de calor via radiação térmica, diminuindo a temperatura da chama. No caso em questão, o meio para esta transferência é a fuligem.

Isto pode ser indiretamente verificado pela temperatura dos gases na saída da câmara de combustão. A Figura 6.39 apresenta estas temperaturas. Pode-se identificar que a temperatura dos gases com o uso da OEC permanece, na maioria das condições testadas, próximo aos valores encontrados para a queima com o ar puro.

Isto se deve a intensa radiação térmica emitida pela chama com o uso da OEC, reduzindo com isso a temperatura de chama, e, por consequência, a temperatura de saída dos gases de exaustão.

Para uma melhor análise do efeito da OEC acoplado com a razão de equivalência na radiação a Figura 6.40 apresenta a radiação térmica em função desta razão.

Percebe-se com clareza que, de forma similar a concentração da fuligem, a radiação térmica é maior nas razões de equivalência que possuem uma maior temperatura de chama presumida, em especial nas condições com enriquecimento por  $O_2$ .

As razões de equivalência que também se destacam são as condições de 1,0, 1,1 e 1,3. Com uma maior temperatura, e de forma acoplada a uma maior concentração da fuligem, a radiação térmica nestas condições possui um maior potencial de transferência de calor.

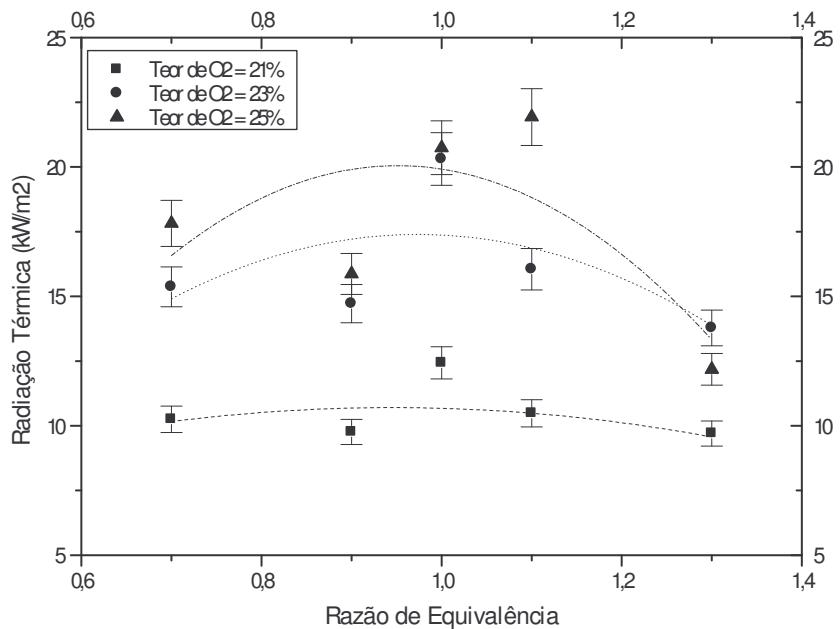


Figura 6.38: Radiação Térmica na Câmara na Queima de Gás Natural.

### 6.2.5. Emissão de NO<sub>x</sub> na Chama Confinada

A emissão de NO<sub>x</sub> nas condições avaliadas foi analisada a partir das concentrações de NO<sub>x</sub> (NO e NO<sub>2</sub>) na saída da câmara de combustão. Os valores encontrados serão correlacionados com a formação de fuligem, radiação térmica e a razão de equivalência. Faz-se necessário lembrar que a câmara de combustão utilizada não possui nenhum tipo de dispositivo de controle de NO<sub>x</sub>.

A Figura 6.41 traz os valores de concentração de NO<sub>x</sub> na saída da câmara de combustão com a queima de gás natural. Pode-se verificar uma pequena tendência de redução com o uso da OEC.

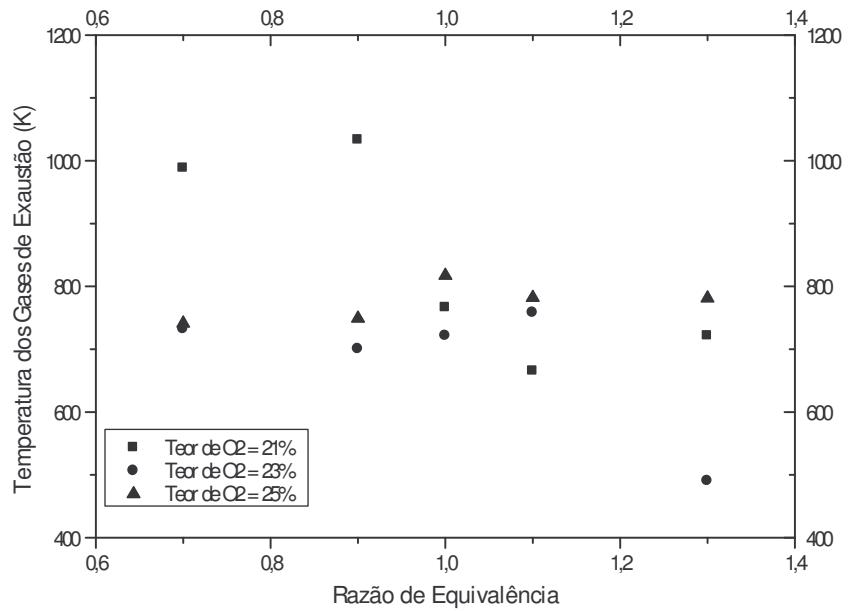


Figura 6.39: Temperatura dos Gases de Exaustão na Saída da Câmara na Queima de Gás Natural.

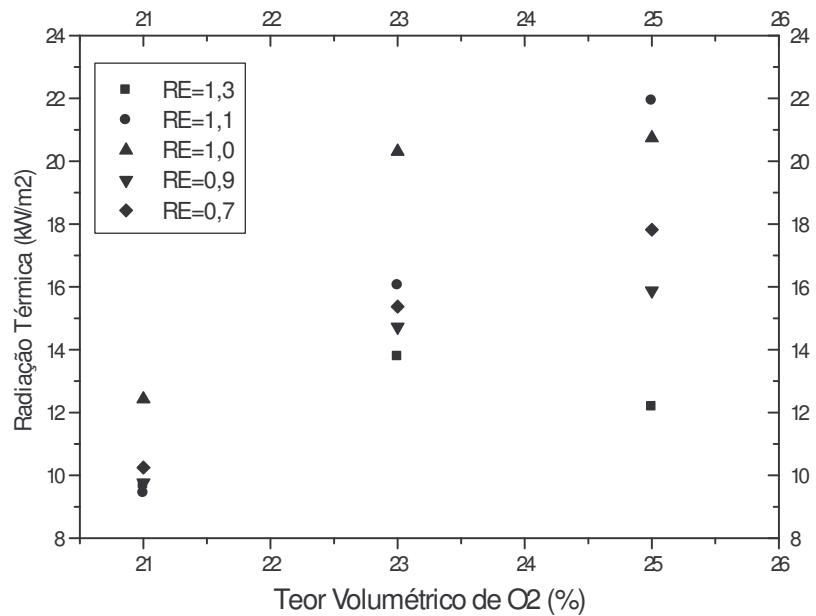


Figura 6.40: Radiação Térmica na Câmara na Queima de Gás Natural como Função da Razão de Equivalência.

Como já comentado anteriormente, o uso do enriquecimento do ar com oxigênio há uma tendência de aumento da temperatura de chama, e, por consequência, seria esperado um aumento da formação de  $\text{NO}_x$ , através do mecanismo de  $\text{NO}_x$  térmico.

Já que uma tendência de redução foi verificada, a explicação para tal fato físico é atribuída ao aumento acoplado da concentração de fuligem e do aumento da emissão de radiação na chama, fatos identificados nos itens anteriores deste capítulo. Este é um indicativo do porque houve a redução de tendência na formação de  $\text{NO}_x$ .

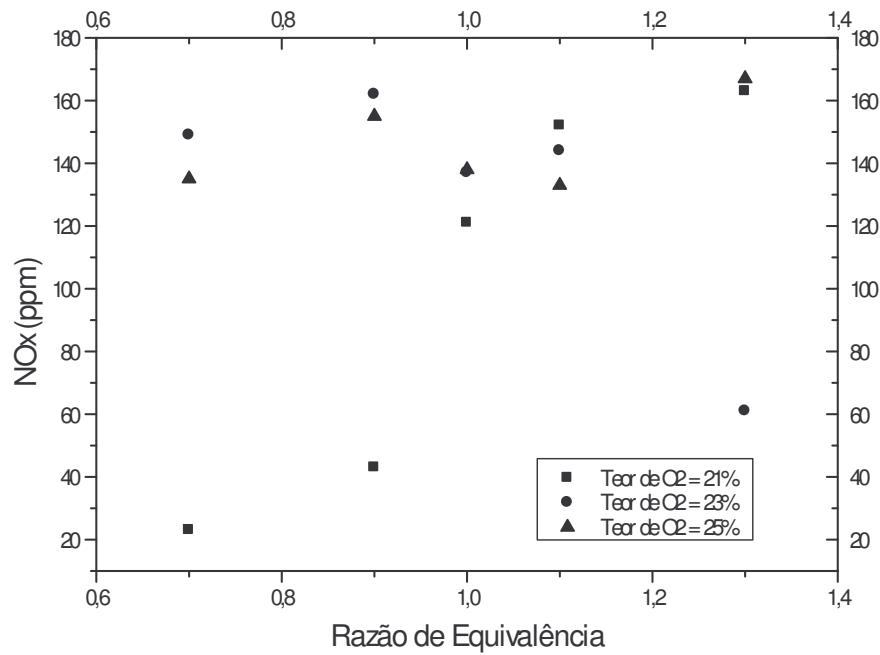


Figura 6.41: Concentração de  $\text{NO}_x$  na Saída da Câmara de Combustão com a Queima de Gás Natural.

A redução de temperatura da chama foi verificada de forma indireta na Figura 6.39. É identificada uma tendência de estabilização da temperatura dos gases na maioria das condições testadas entre valores de 600 a 800K. Isto justifica a concentração de  $\text{NO}_x$  numa faixa restrita entre 120 a 160 ppm na maioria das condições, com ou sem enriquecimento com  $\text{O}_2$  do ar de combustão.

Da mesma forma que os outros itens avaliados, na Figura 6.42 é verificado o efeito da OEC acoplado com a razão de equivalência na formação de  $\text{NO}_x$ .

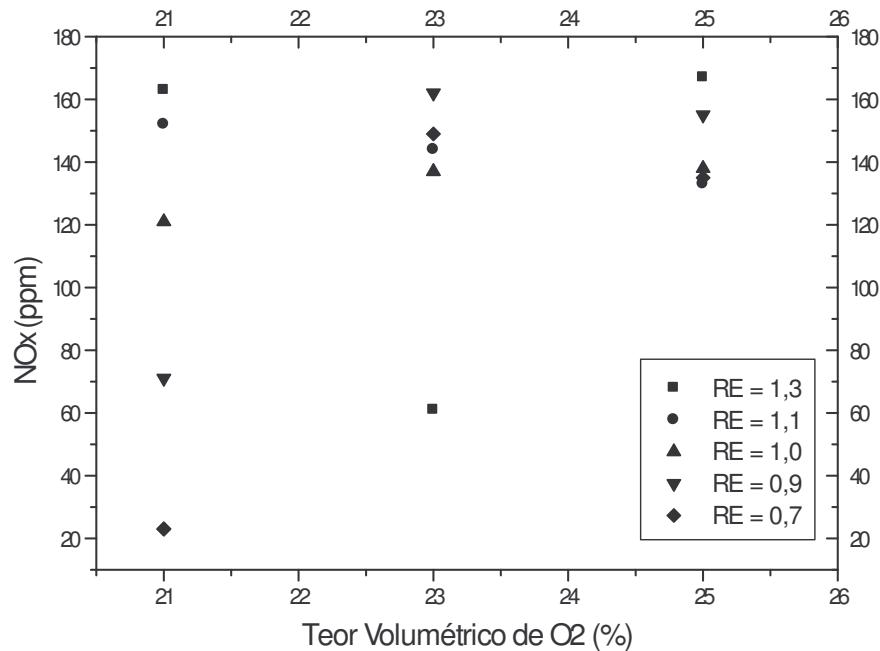


Figura 6.42: Concentração de  $\text{NO}_x$  na saída da câmara de combustão na queima de gás natural como função da razão de equivalência.

Os resultados corroboram para o efeito acoplado entre formação da fuligem, radiação térmica e formação de  $\text{NO}_x$ , em que as concentrações permanecem em uma faixa restrita mesmo quando da variação da razão de equivalência.

Os resultados encontrados para a concentração de  $\text{NO}_x$  nesta configuração de câmara de combustão estão com valores abaixo dos verificados em câmaras fixas sem controle de formação deste poluente, que segundo Borman and Ragland (1998) está entre 1000 e 4000 ppm, como também abaixo do valor máximo estabelecido pelo CONAMA em sua Resolução 382 de dezembro de 2006 de 288 ppm, para processos de geração de calor a partir da combustão externa de gás natural com potência térmica nominal menor que 70MW.

### 6.2.6. Comparação dos Resultados Numéricos e Experimentais

Como etapa de validação dos modelos numéricos testados, foram comparados os resultados encontrados nos modelos numéricos com os resultados experimentais. Na figura 6.43 são apresentados os valores médios encontrados para a radiação térmica nos modelos em CFX, MATLAB e resultados experimentais.

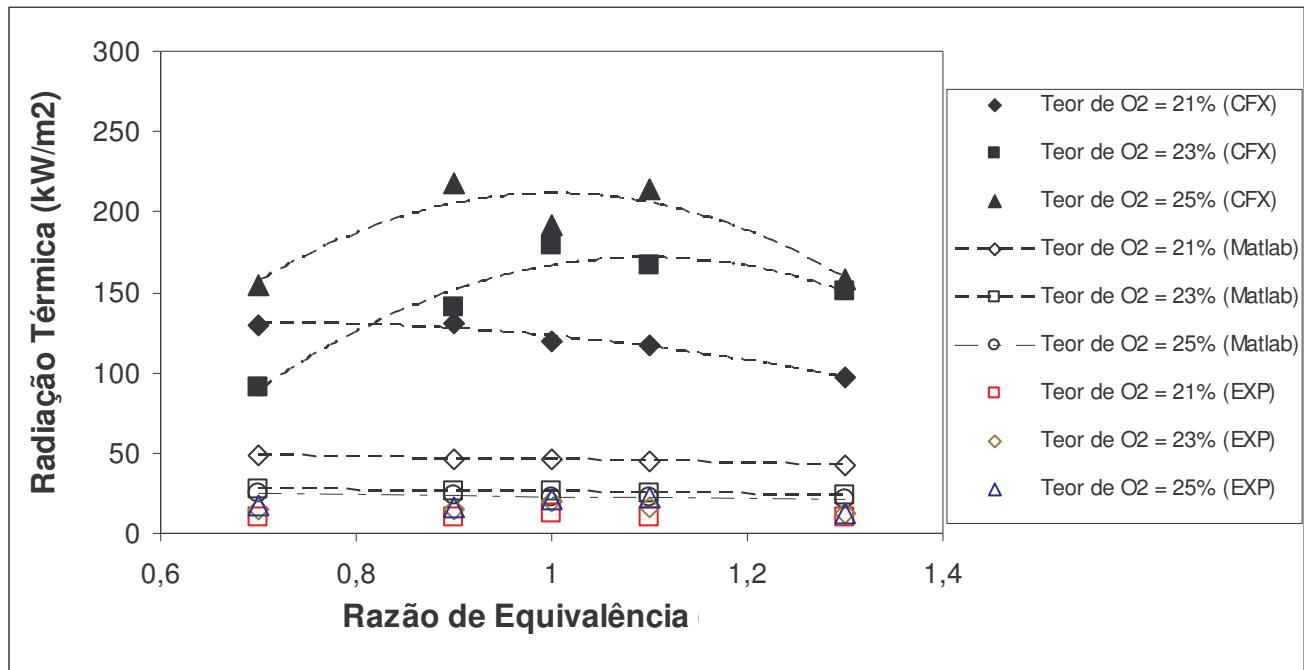


Figura 6.43: Comparação dos resultados numéricos e experimentais da radiação térmica.

Como pode ser percebido, o modelo em MATLAB apresenta valores mais próximos aos encontrados em experimento, além de possuir uma tendência semelhante de variação em função da razão de equivalência. Isto possivelmente decorra do ajuste de temperatura feito a partir da correção da formação de NOx. Todavia os valores são superestimados.

Já o modelo em CFX diverge bastante dos valores encontrados experimentalmente, o que mostra a ineficiência do modelo de capturar a contribuição da fuligem para a radiação térmica, o que traz uma superestimativa dos resultados obtidos em simulação.

A comparação dos resultados experimentais com os resultados das simulações em MATLAB como em CFX são apresentados de forma separada nas figuras 6.44 e 6.45. Os resultados encontrados validam a constatação inicial em que o modelo desenvolvido em MATLAB é mais adequado do que o modelo em CFX.

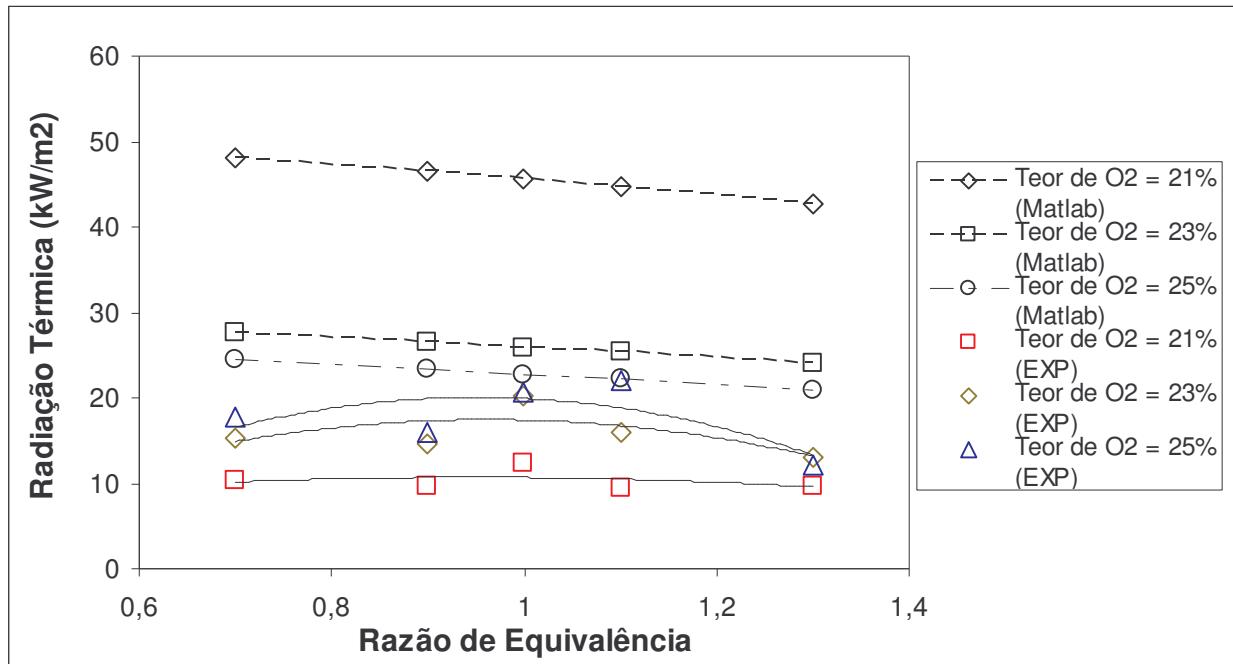


Figura 6.44: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a radiação térmica no modelo em MATLAB.

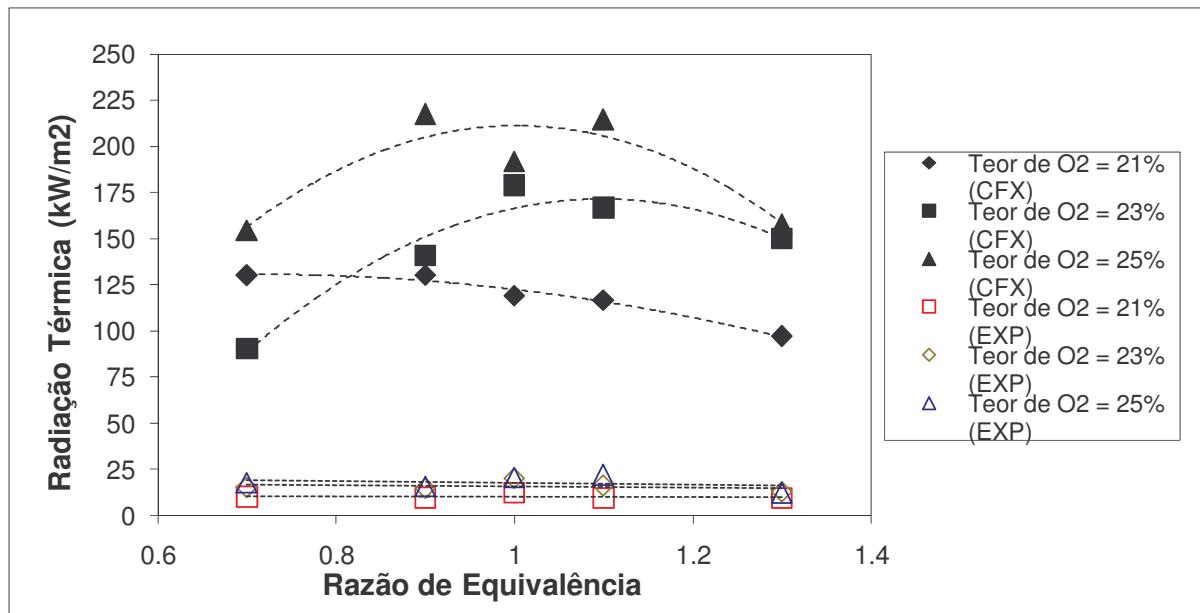


Figura 6.45: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a radiação térmica no modelo em CFX.

Na figura 6.46 é apresentada a comparação dos resultados experimentais e numéricos para a emissão de NOx. Percebe-se mais uma vez, que o modelo em MATLAB captura a tendência encontrada para os resultados experimentais. Também quantitativamente, os resultados em MATLAB são mais próximos aos resultados experimentais.

Já a simulação em CFX apresentou pouca aderência aos resultados experimentais em especial, aos resultados encontrados com o uso da OEC. Os resultados encontrados para a queima com o ar possuíram boa aderência aos resultados experimentais, o que mostra que a simulação no que tange a formação de NOx apresenta-se adequada para a queima com ar.

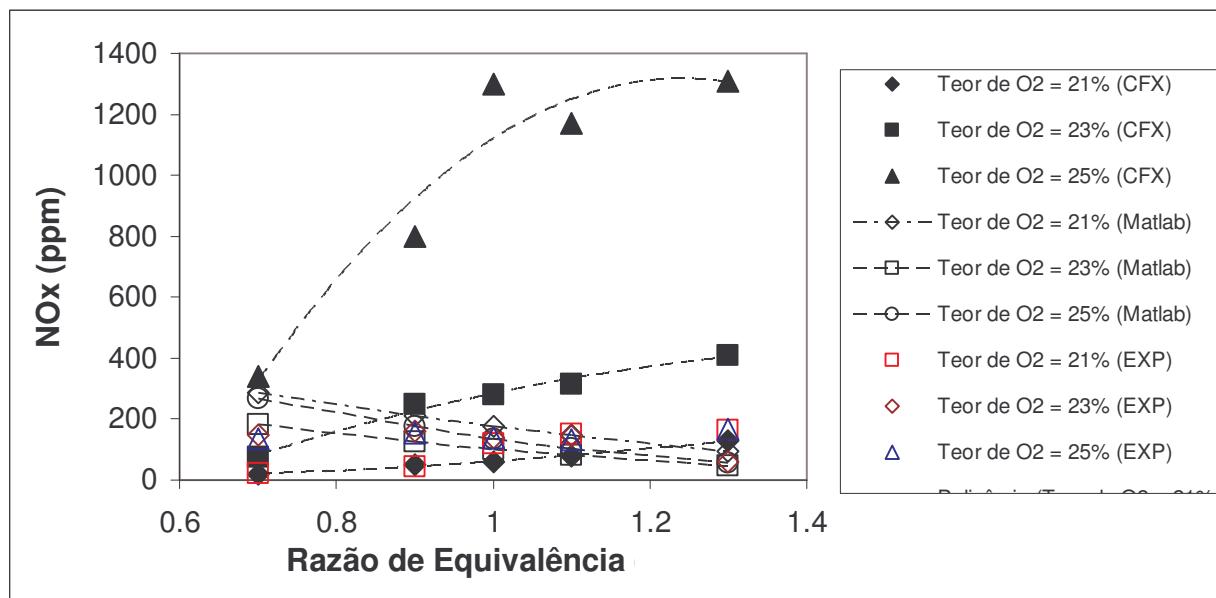


Figura 6.46: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara.

Para uma melhor identificação os resultados da simulação em MATLAB foram organizados em mais três figuras, que representam a combustão com o uso da OEC. Na figura 6.47 é verificado os resultados para a condição de queima com o ar atmosférico, teor de O<sub>2</sub> igual a 21%.

Os resultados numéricos apresentam melhor aderência aos resultados experimentais nas condições de maior razão de equivalência. Nas condições de menor razão de equivalência, condições de excesso de ar, o modelo não conseguiu trazer bons resultados.

Na figura 6.48 são verificados os resultados para a condição de queima com o ar enriquecido, com teor de O<sub>2</sub> igual a 23%.

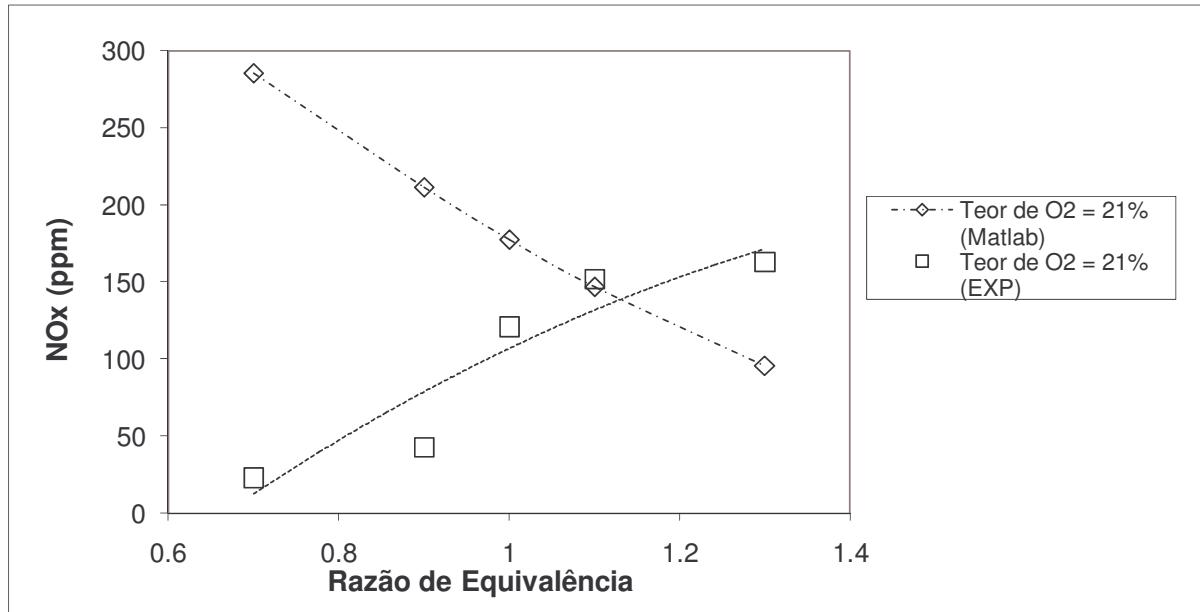


Figura 6.47: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em MATLAB na condição de queima com ar atmosférico.

Os resultados da simulação apresentam boa aderência aos resultados experimentais. Isto possivelmente decorre da correção de temperatura feita com base em resultados experimentais para a formação de NOx, já que o modelo é semi-empírico. Tendo o modelo como base a formação de NOx térmico, e, a temperatura tendo patamares próximos aos experimentais, os valores de concentração de NOx encontrados na simulação são próximos aos resultados experimentais.

Na figura 6.49 são verificados os resultados para a condição de queima com o ar enriquecido, com teor de O<sub>2</sub> igual a 25%. Percebe-se que os resultados são mais coerentes com os experimentos nas razões de equivalência intermediárias. Para as razões de equivalência de 0,7 e 1,3 os resultados divergem da condição experimental. Todavia, em termos globais, os resultados da simulação em MATLAB possuem boa aderência aos resultados experimentais.

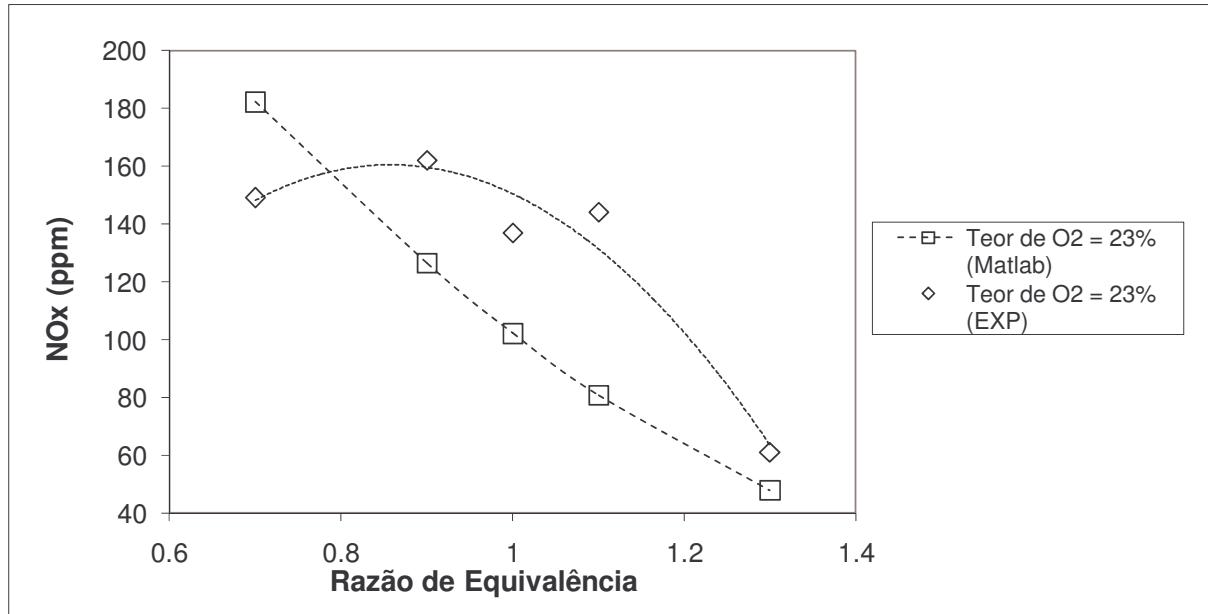


Figura 6.48: Comparaçāo dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em MATLAB na condição de queima com oxidante com teor de O<sub>2</sub> = 23%.

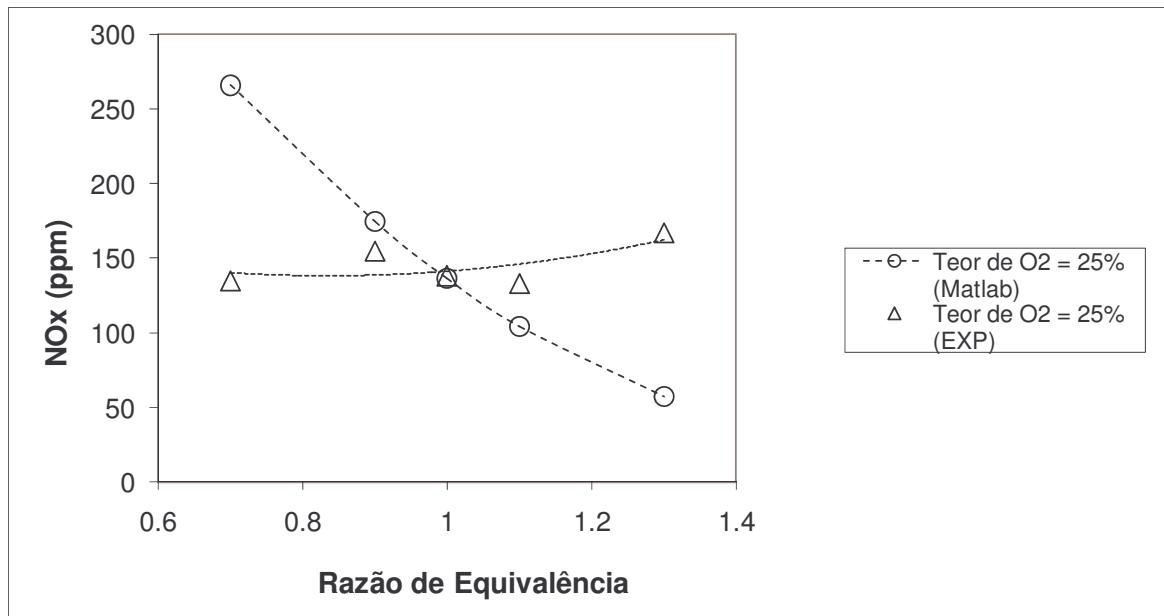


Figura 6.49: Comparaçāo dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em MATLAB na condição de queima com oxidante com teor de O<sub>2</sub> = 25%.

Nas figuras 6.50 a 6.52 são apresentados a comparação entre os resultados da simulação numérica em CFX e os resultados experimentais. Na figura 6.50, condição de queima com o ar atmosférico, percebe-se que os resultados da simulação são aderentes aos resultados experimentais. Como o CFX utiliza para o cálculo da concentração de NOx os mecanismos de NOx térmico e imediato, isto possivelmente é um fator importante para a os níveis de resultados numéricos encontrados.

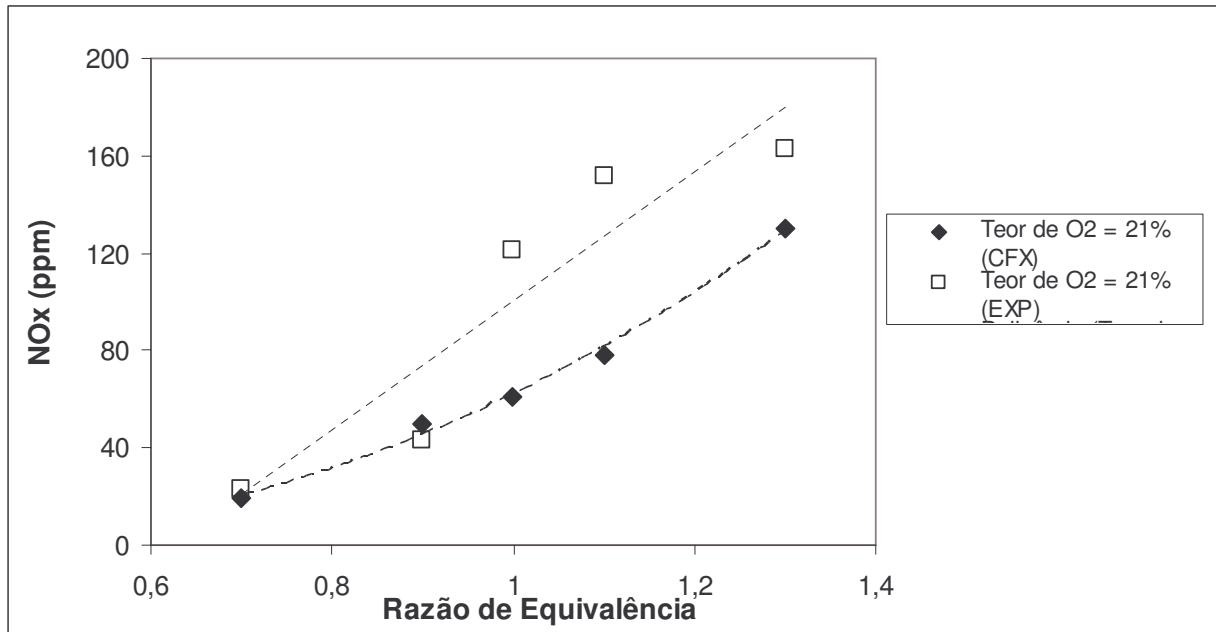


Figura 6.50: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em CFX na condição de queima com ar atmosférico.

As figuras 6.51 e 6.52 apresentam a comparação dos resultados de simulação numérica em CFX e resultados experimentais para as condições de queima com a OEC. Os resultados numéricos para a concentração de NOx divergem bastante da condição experimental, em especial na condição de 4% de enriquecimento. Possivelmente isto é em decorrência do modelo não produzir adequadamente as correlações da OEC, concentração de fuligem, radiação térmica e formação de NOx. Como o modelo não exprime adequadamente estas correlações, os níveis de temperatura permanecem mais elevados, aumento os níveis de concentração de óxidos de nitrogênio através do mecanismo de NOx térmico.

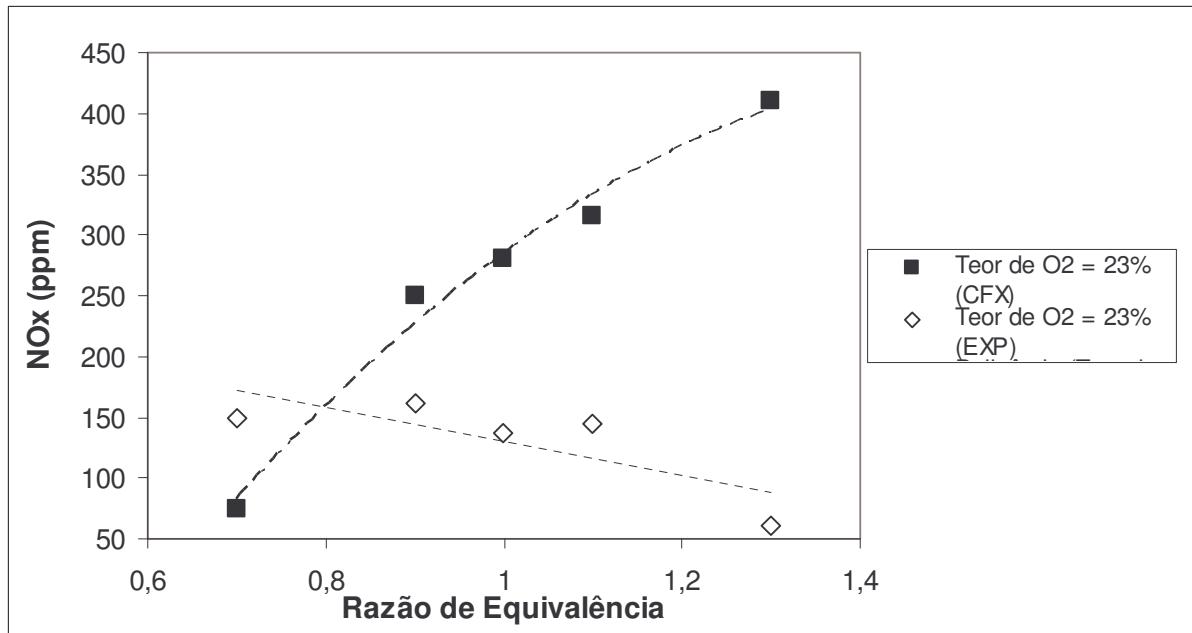


Figura 6.51: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em CFX na condição de queima com oxidante com teor de O<sub>2</sub> = 23%.

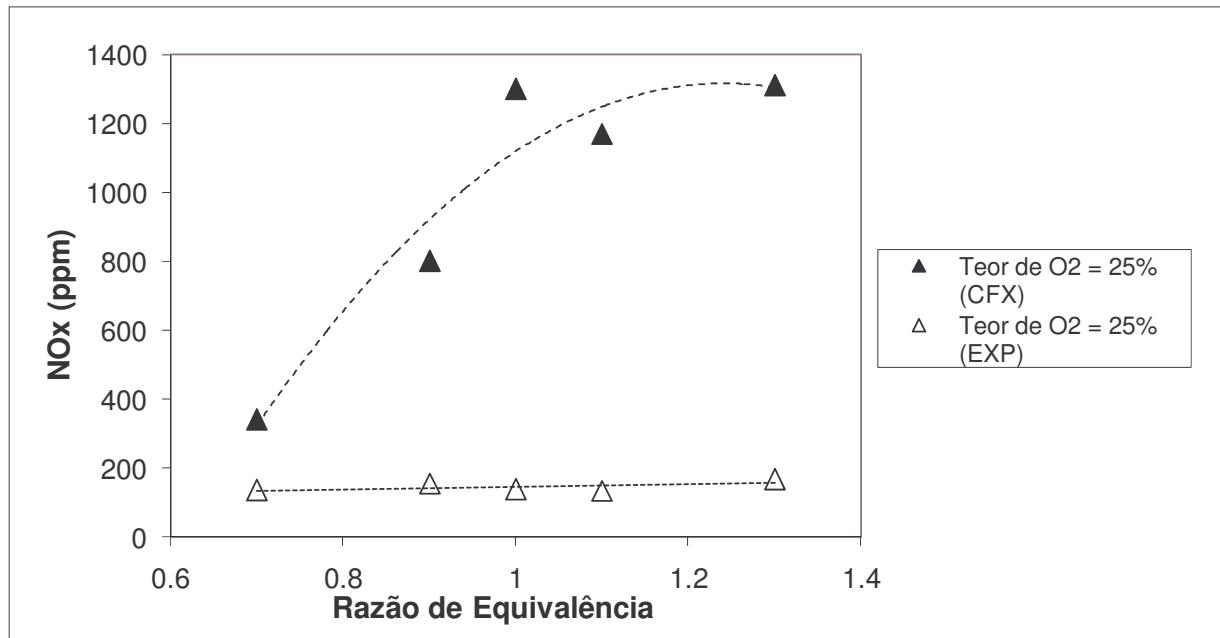


Figura 6.52: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a emissão de NOx na câmara, na simulação em CFX na condição de queima com oxidante com teor de O<sub>2</sub> = 25%.

Na figura 6.53 é apresentada a comparação dos resultados experimentais e numéricos na simulação em MATLAB para a concentração média da fuligem encontrada ao longo da chama

confinada. Como os resultados em CFX possuíram uma tendência completamente divergente aos resultados experimentais ao longo da câmara, estes não estão sendo comparados.

Os valores encontrados na simulação apresentam uma superestimativa, em especial para os valores com a queima com ar atmosférico. Todavia a tendência de formação permanece semelhante aos valores encontrados experimentalmente. Isto decorre em especial pela falta de um modelo de cinética química de formação da fuligem com a OEC, resultando imprecisão quantitativa ao modelo.

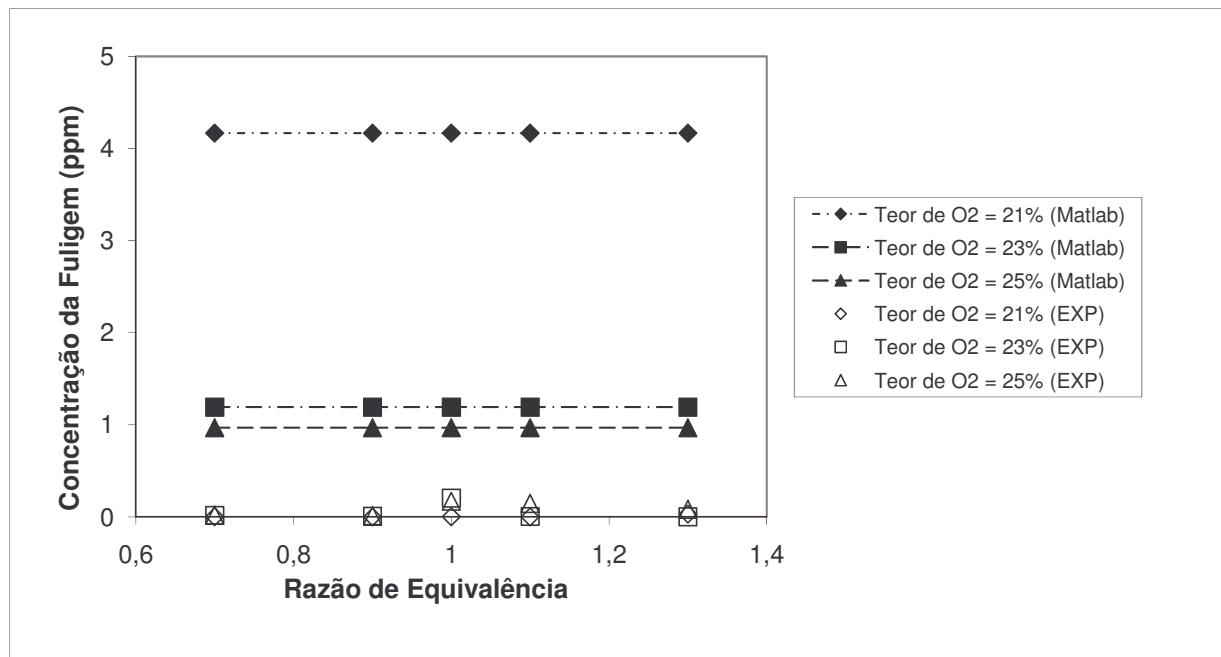


Figura 6.53: Comparação dos resultados numéricos e experimentais para a concentração da fuligem.

### 6.2.7. Emissão de Aldeídos na Chama Confinada

A formação de aldeídos nas condições estudadas foi avaliada a partir das taxas de emissão de formaldeído e acetaldeído na saída da câmara de combustão, desde que esses dois compostos carbonílicos são os mais comumente formados na queima de gás natural. As figuras 6.54 e 6.55 apresentam os resultados encontrados para as taxas de emissão de formaldeído e acetaldeído, respectivamente, na saída da câmara de combustão.

A análise dos resultados da Figura 6.54 mostra que, com exceção do ponto correspondente à razão de equivalência 0,70, há uma tendência de redução das taxas de emissão de formaldeído na câmara, com o aumento do teor de oxigênio na OEC. Isto possivelmente decorre do aumento da temperatura, percebido com o uso da OEC, permitindo a decomposição dos compostos carbonílicos formados. A emissão de formaldeído é reduzida, em especial nas maiores razões de equivalência, possivelmente em decorrência da redução do teor de oxigênio nestas condições, reduzindo a sua formação inicial através da oxidação do combustível.

Desde que maiores razões de equivalência correspondem a menores razões combustível:combustível efetivamente utilizadas, a menor concentração de oxidante disponível na mistura tem como efeito a redução na taxa de emissão de aldeídos, formados por oxidação direta de hidrocarbonetos.

O comportamento observado nas taxas de emissão de acetaldeído (Figura 6.55) é, em linhas gerais, semelhante ao de formaldeído.

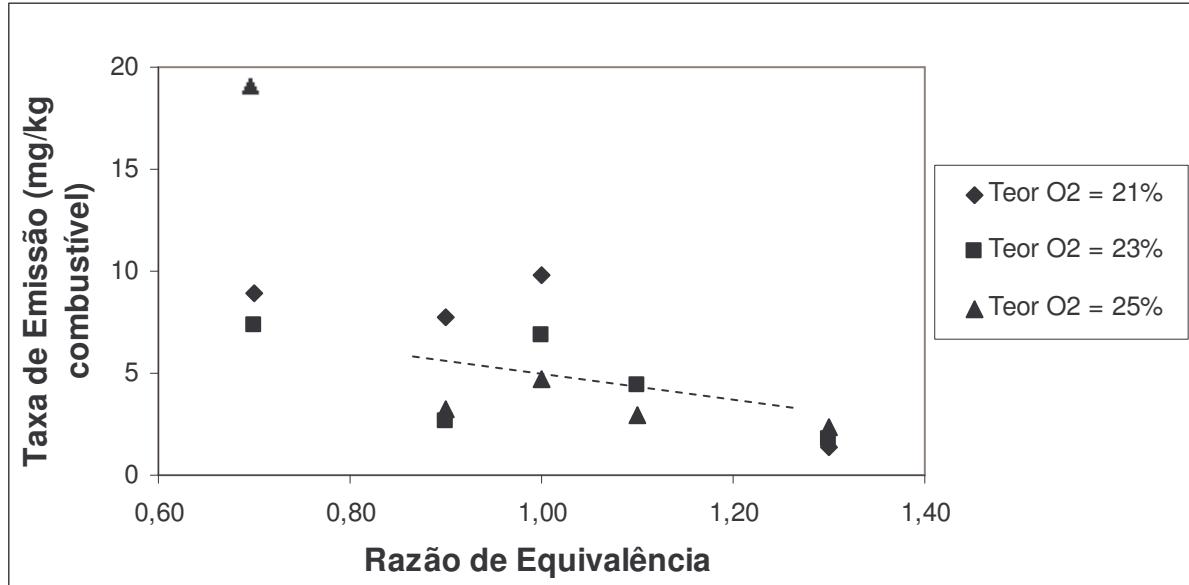


Figura 6.54: Taxas de emissão de formaldeído em função da razão de equivalência e do teor de oxigênio na chama.

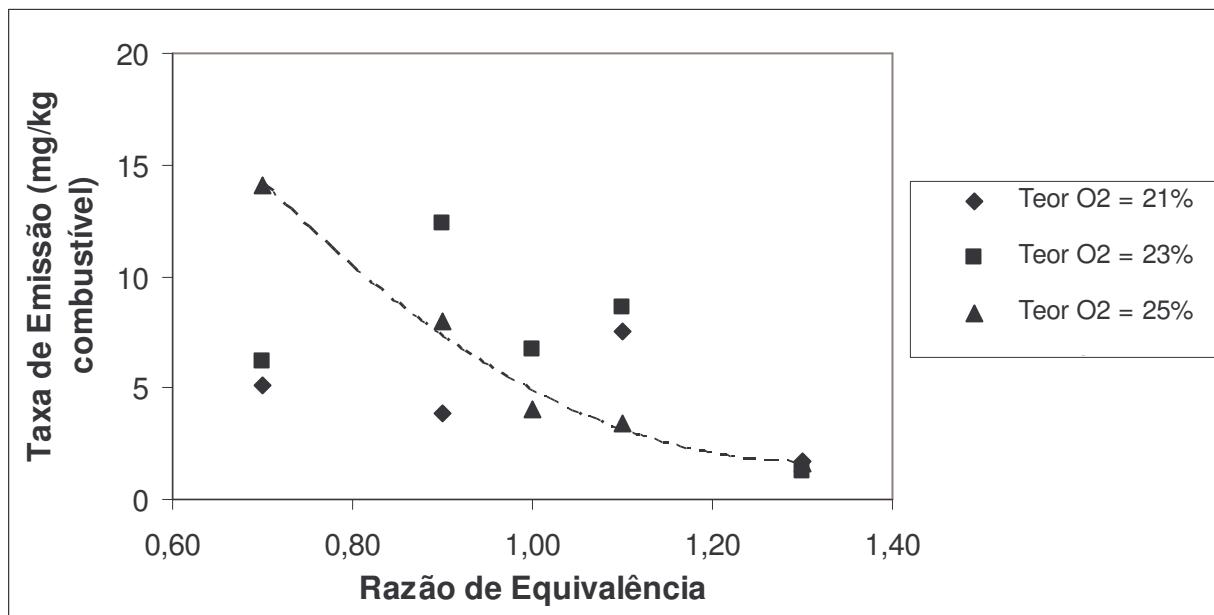


Figura 6.55: Taxas de emissão de acetaldeído em função da razão de equivalência e do teor de oxigênio na chama.

Por fim, as figuras 6.56 e 6.57 apresentam os valores médios das razões formaldeído/acetaldeído em função da razão de equivalência e do teor de oxigênio, respectivamente.

Os valores da razão formaldeído/acetaldeído variaram entre 1,5 e 0,69 com média de 1,07 para cinco diferentes razões de equivalência. Por outro lado, variaram entre 1,51 e 0,87, com média de 1,16 para os diferentes teores de oxigênio na chama. Verifica-se assim que, em média, a razão foi ligeiramente maior que 1,0 para as condições testadas. Isto possivelmente decorre da natureza do combustível queimado, o gás natural, já que a maior parcela de sua composição é o metano, composto que, quando oxidado favorece a formação do formaldeído.

A tabela 6.1 apresenta a comparação desses resultados experimentais com dados da literatura. É importante salientar que não foram identificados na literatura, resultados de emissões de formaldeído e acetaldeído para a queima de gás natural em queimadores industriais. Sendo assim, esses foram comparados com os encontrados com a queima de gás natural em motores de combustão interna (Corrêa e Arbilla, 2005).

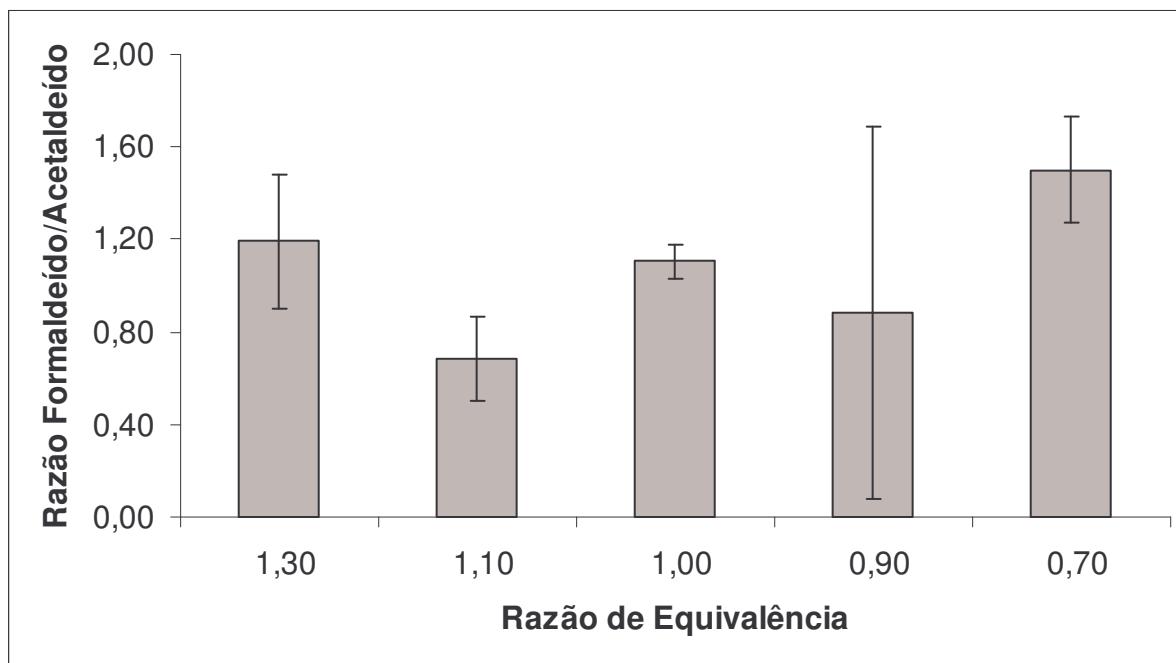


Figura 6.56: Relação de emissão entre formaldeído e acetaldeído na saída da câmara de combustão em função da razão de equivalência.

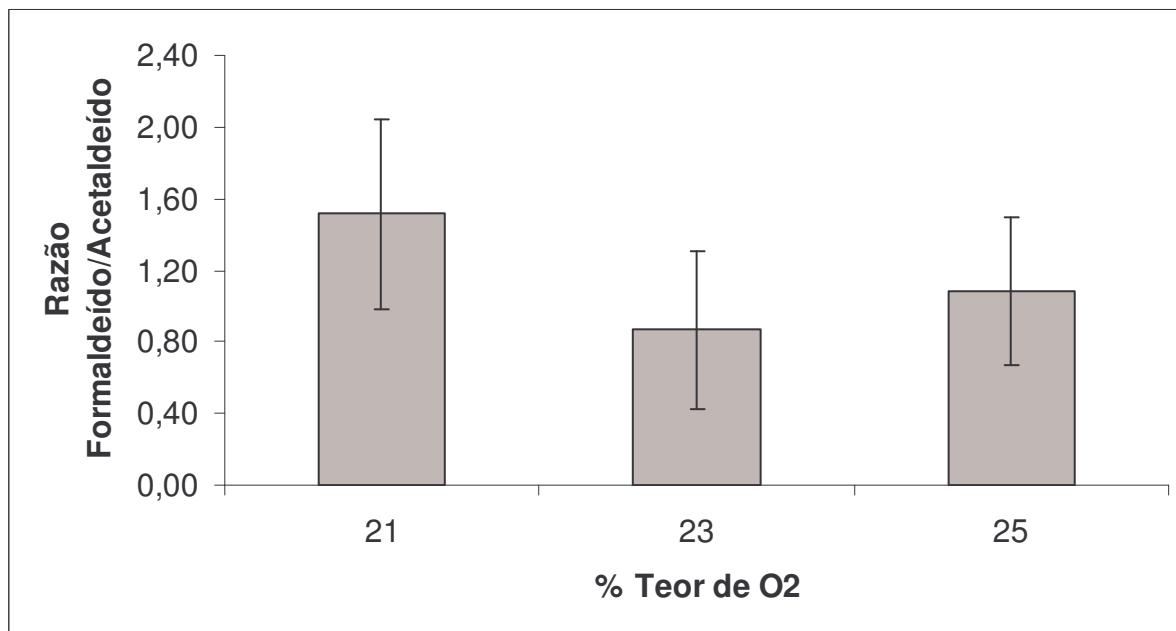


Figura 6.57: Relação de emissão entre formaldeído e acetaldeído na saída da câmara de combustão em função do teor de O<sub>2</sub>.

Percebe-se que, comparativamente, a razão formaldeído/ acetaldeído em queimadores industriais com o uso da OEC é cerca de três vezes menor do que a encontrada em motores de combustão interna, principalmente em função da drástica redução nas emissões de formaldeído. Isto possivelmente decorre da diferença da tecnologia e das razões de equivalências empregadas. Assim percebe-se que o uso da OEC propicia menores taxas de emissão de formaldeído, o que se constitui em um benefício ambiental já que esse composto possui comprovada toxicidade.

Tabela 6.1: Comparação dos resultados experimentais de emissões de formaldeído e acetaldeído com a literatura.

Condição Testada	Concentração (ppm)		Razão Formaldeído/ Acetaldeído
	Formaldeído	Acetaldeído	
Teor O <sub>2</sub> = 21% Gás Natural	6,94	4,56	1,51
Teor O <sub>2</sub> = 23% Gás Natural	4,60	7,02	0,87
Teor O <sub>2</sub> = 25% Gás Natural	3,31	4,25	1,08
Teor O <sub>2</sub> = 21% Gás Natural (Corrêa e Arilla, 2005)*	15,54	4,66	3,42

\* Testes em motores de combustão interna.

## **Capítulo 7**

### **Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros**

#### **7.1. Considerações Finais**

A presença de fuligem numa chama aumenta a transferência de calor dos produtos da combustão por radiação térmica, o que geralmente é desejável, mas pode gerar um problema ambiental quando é emitida para a atmosfera, além de aumentar a necessidade de manutenção dos queimadores. Com base nesta constatação, avaliou-se neste trabalho as correlações entre a formação da fuligem, a técnica de combustão enriquecida com oxigênio (OEC), radiação térmica e formação de  $\text{NO}_x$ , além da emissão de formaldeído e acetaldeído. Foram estudadas chamas difusas confinadas de gás natural em um queimador com injeção coaxial anular de ar.

O estudo foi realizado utilizando níveis baixos de enriquecimento, com jatos de ar com 21% (ar não enriquecido), 23 e 25 % de oxigênio, que não requerem adaptações significativas dos equipamentos térmicos.

#### **7.2. Conclusões**

Como conclusões mais importantes do trabalho, que constitui uma contribuição original ao conhecimento do tema, destacamos:

1. O enriquecimento com  $O_2$  do jato de ar nos níveis testados provocou um aumento da produção da fuligem na maioria dos casos estudados, relativamente ao jato de ar não enriquecido, em especial com um nível de enriquecimento de 4%.
2. Houve um aumento da radiação térmica emitida pela chama no espectro de influência da fuligem com o uso da OEC.
3. A emissão de NOx com a utilização da OEC permaneceu dentro de uma mesma faixa encontrada para a queima do combustível com o ar não enriquecido.
4. As concentrações de NOx encontradas foram menores que as estabelecidas em regulações de emissão de NOx em fontes fixas do país.
5. A emissão de formaldeído e acetaldeído é reduzida com o uso da OEC, em especial nas maiores razões de equivalência, possivelmente em decorrência da redução do teor de oxigênio nestas condições, reduzindo a sua formação inicial através da oxidação do combustível.
6. O efeito de redução foi maior na taxa de emissão do formaldeído, o que se constitui em um benefício ambiental já que esse composto possui comprovada toxicidade.
7. Os resultados da simulação numérica demonstraram a necessidade de desenvolvimento de um modelo de cinética química para a formação de fuligem com a OEC, já que os modelos usados nas simulações não capturaram a tendência experimental da formação da fuligem na chama confinada com o uso da OEC.
8. A simulação desenvolvida no ANSYS CFX não representou adequadamente a correlação entre fuligem, radiação térmica e emissão de NOx com o uso da combustão enriquecida com oxigênio. Já a simulação numérica semi-empírica desenvolvida em MATLAB apresenta resultados que melhor representam o fenômeno da correlação entre fuligem, radiação e emissão de NOx.

9. O efeito principal da correlação entre a formação da fuligem e a radiação térmica com o uso da OEC, que é a expectativa de redução da emissão de NO<sub>x</sub>, é melhor representada com a simulação numérica semi-empírica.
10. Os resultados sugerem que a utilização da OEC em chamas confinadas pode representar uma ferramenta útil para o controle da fuligem e da radiação térmica na chama e para uma redução efetiva da emissão de NO<sub>x</sub> e aldeídos.

### **7.3. Sugestões para Trabalhos Futuros**

Como sugestões para trabalhos futuros podemos destacar:

1. Avaliar a técnica em chamas confinadas com outras geometrias de queimador, como com a injeção de ar com *swirl*.
2. Testes da técnica proposta com combustíveis líquidos e particularmente com biocombustíveis.
3. Estender o estudo para a emissão de outros poluentes como os compostos orgânicos voláteis (VOC) e particulados.
4. Desenvolver de um modelo de cinética química e balanço populacional para a formação da fuligem com a OEC para maior eficiência nos cálculos de concentração da fuligem.
5. Desenvolver aplicações industriais dos resultados ao controle acoplado da fuligem, radiação térmica e emissões de NO<sub>x</sub> e aldeídos.
6. Avaliar o consumo energético da produção de oxigênio na implantação da combustão enriquecida com O<sub>2</sub> nos processos de combustão, verificando o custo energético da utilização do oxigênio. Realizar a análise do ciclo de vida da combustão enriquecida com O<sub>2</sub>.

## Referências Bibliográficas

Appel, J., Bockhorn, H. Frenklach, M. Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C<sub>2</sub> Hydrocarbons. *Combustion and Flame*, v. 121, p. 122-136, 2000.

Andersson, K., Johansson, R., Johnsson, F., Leckner, Bo. Radiation Intensity of Propane-Fired Oxy-Fuel Flames: Implications for Soot Formation. *Energy and Fuels*, v. 22, p. 1535-1541, 2008.

Barlow, R.S., Karpetis, A. N., Frank, J. H., Chen, J.-Y. Scalar Profiles and NO Formation in Laminar Opposed-Flow Partially-Premixed Methane/Air Flames. *Combustion and Flame*, v. 127, p. 2102, 2001.

Baukal Jr., C.E. *Oxygen-Enhanced Combustion*. 1a ed. New York: CRC Press, 1998, 369p.

Baukal, C.E., Gebhart, B. Oxygen-Enhanced/Natural Gas Flame Radiation. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 40, p. 2539-2547, 1997.

Becker, H. A. e Lian, D. Total Emission of Soot and Thermal Radiation by Free Turbulent Diffusion Flames. *Combustion and Flame*, v. 44, p. 305-318, 1982.

Beltrame, A., Porsnev, P., Merchan-Merchan, W., Saveliev, A., Fridman, A., Kennedy, L.A., Petrova, O., Zhdanok, S., Amouri, F., Charon, O. Soot and NO Formation in Methane-Oxygen Enriched Diffusion Flames. *Combustion and Flame*, v. 124, p. 295-310, 2001.

Borman, G.L., Ragland, K.W. Combustion Engineering. 1a ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, 1998, 613p.

Bressloff, N.W. The Influence of Soot Loading on Weighted Sum of Grey Gases Solutions to the Radiative Transfer Equation Across Mixtures os Gases and Soot. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 42, p. 3469-3480, 1999.

Brookes, S.J., Moss, J.B. Predictions of Soot and Thermal Radiation Properties in Confined Turbulent Jet Diffusion Flames, Combustion and Flame, v. 116, p. 486-503, 1999.

Carvalho Jr., J.A. de, Lacava, P.T. Emissões em Processos de Combustão. 1a ed. São Paulo: UNESP, 2003, 135p.

Ciajolo, A., D'Anna, A., Barbella, R., Tregrossi, A. e Violi, A. The Effect of Temperature on Soot Inception in Premixed Ethylene Flames. In: Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, 1996, Pittsburgh. Pittsburgh : The Combustion Institute, 1996. p. 2327-2333.

Chang, S.L. e Rhee, K.T. A Useful Function and Its Application in Thermal Radiation Calculations. Int. Comm. Heat and Mass Transfer, v. 10, p. 329-333, 1983.

Chen, S.L., Ma, H.K., Chen, D.Y. Radiation Blockage by the Interaction of Thermal Radiation with Conduction and Convection in the Combustion of Condensed Fuels. Int. Comm. Heat and Mass Transfer, v. 20, p. 145-157, 1993.

Cohen, H., Rogers, G.F.C., Saravanamuttoo, H.I.H. Gas Turbine Theory, Addison Wesley, 1996.

D'Alessio, A., D'Anna, A., D'Orsi, A., Minutolo, P., Barbella, R. e Ciajolo, A. Precursor Formation and Soot Inception in Premixed Ethylene Flames. In: Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, 1992, Pittsburgh. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1992. p. 973-980.

Desjardin, P.E., Frankel, S.H. Two-Dimensional Large Eddy Simulation of Soot Formation in the Near-Field of a Strongly Radiating Nonpremixed Acetylene–Air Turbulent Jet Flame. *Combustion and Flame*, v. 119, p. 121-132, 1999.

De Michele, G. In Furnace DeNOx Processes. A Summary Review, ENEL-DSR-CRTN, 1992.

Delfau, J.L., Michaud, P. e Barassin, A. Formation of Small and Large Positive Ions in Rich and Soot Low-Pressure Ethylene and Acetylene Premixed Flames. *Combustion Science and Technology*, v.20, p. 165-177, 1979.

Dhillon, S.S., Yang, G., Moody, M., Yam, C. e Kennedy, I.M. Soot Formation in a Steady, Nonpremixed, Recirculating Flame. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 9, p. 405-412, 1994.

Du, D.X., Axelbaum, R.L. e Law, C.K. The Influence of Carbon Dioxide and Oxygen as Additives on Soot Formation in Diffusion Flames. In: Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, 1990, Pittsburgh. Pittsburgh : The Combustion Institute, 1990. p. 1501-1507.

Du, D.X., Axelbaum, R.L. e Law, C.K. Soot Formation in Strained Diffusion Flames with Gaseous Additives. *Combustion and Flame*, v. 102, p. 11-20, 1995.

Ergut, A., Levendis, Y. A., Richter, H., Howard, J. B., Carlson. J. The effect of temperature on the soot onset chemistry in one-dimensional, atmospheric-pressure, premixed ethylbenzene flames. *Combustion and Flame*, v. 151, p. 173-195, 2008.

Faeth, G. M., Gore, J. P., Chuech, S. G., and Jeng, S. M., *Annu. Rev. Numerical Fluid Mech. Heat Trans.*, v. 2, p.1-38, 1989.

Fairweather, M., Jones, W. P., Lindstedt, R. P., *Combust. Flame*, v. 89, p.45–63, 1992.

Farrell, L.M., Pavlack, T.T., Selines, R.J., Rich, L., Environmental Benefits Available Through Oxyfuel Heating Burners. *Steel Times*, 224 (8), 259, 1996.

Fenimore, C.P. e Jones, G.W. Coagulation of Soot to Smoke in Hydrocarbon Flames. *Combustion and Flame*, v.13, p. 303-310, 1969.

Frenklach, M., Clary, D.W. e Ramachandra, M.K. Shock Tube Study of the Fuel Structure Effects on the Chemical Kinetic Mechanisms Responsible for Soot Formation Part II. NASA Contract. Rep. No. 174880, May. 1985.

Frenklach, M. *Chem. Eng. Sci.* V. 57, p.2229–2239, 2002.

Frenklach, M. On the Driving Force of PAH Production. In: *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, 1988, Pittsburgh. Pittsburgh : The Combustion Institute, 1988. p.1075-1082.

Frenklach, M., Yuan, T. e Ramachandra, M.K. Soot Formation in Binary Hidrocarbon Mixtures. *Journal of Energy & Fuels*, v. 2, p. 462-480, 1988.

Frenklach, M. e Wang, H. Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth. In: Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, 1990, Pittsburgh. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1990. p.1559-1566.

Furtado, M. Poluição Atmosférica – Nova lei regulamenta emissões da indústria e apóia o controle. Química e derivados, v. 460, 2007.

Gibbs, B.M., Williams, A., Fundamental Aspects on the Use of Oxygen in Combustion Process – a review. J. Inst. Energ., v. 56 (547), 74, 1983.

Glassman, I. Combustion. 1a ed. Orlando: Academic Press Inc., 1977.

Glassman, I. Combustion. 2a ed. Orlando: Academic Press Inc., 1987, p. 360-385.

Glassman, I. e Yaccarino, P. The Effect of Oxygen Concentration on Sooting Diffusion Flames. Combustion Science and Technology, v. 24, p. 107-114, 1980.

Goldstein Jr., L., Fassani, F.L., Santos, A.A.B., Ferrari, C.A. Experimental Study of Secondary Air Diffusion Effects on Soot Concentration along a Partially Premixed Acetylene/Air Flame. Int. Comm. Heat Mass Transfer, v. 29, No. 2, p. 223-231, 2002.

Goldstein Jr, L. Apostila Radiação Térmica, 1a. ed. Campinas: UNICAMP, 1986.

Gore, J. P., Jang, J. H., J. Heat Transf., v, 114, p.234–242 , 1992.

Gore, J. P., A Theoretical and Experimental Study of Turbulent Flame Radiation, Ph.D. thesis, Department of Mechanical Engineering, The Pennsylvania State University, 1986.

Gore, J. P., Faeth, G. M., Journal Heat Transfer, v. 110, p.173–181, 1988.

Greco, C. Enriquecendo o Ar com Oxigênio. Informativo C. Greco, Número 6 (ano II), p. 1, 1999.

Gülder, O.L. Influence of Sulfur Dioxide on Soot Formation in Diffusion Flames. Combustion and Flame, v. 92, p. 410-418, 1993.

Hall-Roberts, V.J., Hayhurst, A.N., Knight, D.E. e Taylor, S.G. The origin of Soot in Flames : Is the Nucleus an Ion ?. Combustion and Flame, v. 120, p. 578-584, 2000.

Hanson, R.K., Salimian, S. Survey of Rate Constants in the N/H/O System, Chapter 6 in Combustion Chemistry, Springer-Verlag, New York, p. 361-421, 1984.

Haynes, B.S. e Wagner, H. G. Soot Formation. Progress in Energy and Combustion Science, Great Britain, v. 7, p. 229-273, 1981.

Haynes, B.S., Jander, H., Matzing, H. e Wagner, H.G. The Influence of Gaseous Additives on the Formation of Soot in Premixed Flames. In: Nineteenth Symposium (International) on Combustion, 1982, Pittsburgh. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1982. p. 1379-1385.

Haynes, B.S. Soot and Hydrocarbons in Combustion. In: Bartok, W. e Sarofim, A.F. (Eds.). Fossil Fuel Combustion - A Source Book. New York: Wiley Interscience Publication, 1991. p. 261-326.

Hwang, S.S., Gore, J.P. Characteristics of Combustion and Radiation Heat Transfer of an Oxygen-Enhanced Flame Burner. *J. Power and Energy, Part A*, v. 216, p. 379-386, 2002.

Hwang, S.S., Gore, J.P. Combustion and Radiation Characteristics of Oxygen-Enhanced Inverse Diffusion Flame. *KSME International Journal*, v. 16, n. 9, p. 1156-1165, 2002.

Incropera, F.P., DeWitt, P. D., *Fundamento de Transferência de Calor e de Massa*, 4a ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1996, 494p.

IUPAC, Compendium of Chemical Terminology. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/S05768.html>. Acesso em 27 de agosto de 2010.

Joshi, M.L., Nabors, J.K., Slavejkov, A.G. Adjustable Momentum Self-Cooled Oxy/Fuel Burner for Heating in High Temperature Environments, U.S. Patent nº 5.199.866, 1993.

Kaplan, C. R., Baek, S. W., Oran, E. S., Ellzey, J. L., *Combust. Flame*, v. 96, p.1-22, 1994.

Kaplan, C. R., Shaddix, C. R., and Smyth, K. C., *Combust. Flame*, v. 106, p.392-405, 1996.

Kasper, M., Sattler, K., Siegmann, K., Matter, U. e Siegmann, H.C. The Influence of Fuel Additives on the Formation of Carbon During Combustion. *Journal of Aerosol Science*, v. 30, p. 217-225, 1999.

Kennedy, I.M. Models of Soot Formation and Oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science*, Great Britain, v. 23, p. 95-132, 1997.

Kent, J. H., Bastin, S. J. Parametric Effects on Sooting in Turbulent Acetylene Diffusion Flame, Combust. Flame, v. 56, p.29-42, 1984.

Kumfer, B.M., Skeen, S.A. Chen, R. and Axelbaum, R.L. Measurement and analysis of soot inception limits of oxygen-enriched coflow flames. Combustion and Flame, v. 147, p. 233-242, 2006.

Kumfer, B.M., Skeen, S.A., Axelbaum, R.L. Soot inception limits in laminar diffusion flames with application to oxy-fuel combustion. Combustion and Flame, v. 154, p. 546-556, 2008.

Lacava, P.T., Pimenta, A.P., Carvalho Jr., J.A. de, Ferreira, M.A. Influência do Número de Swirl na Emissão de NOx em uma Fornalha de 110kW Queimando Diesel. In: 1st National Congress of Mechanical Engineering, 2000, Natal. Natal: ABCM, 2000. CD-ROM.

Lee, K.O., Megaridis, C.M., Zelepouga, S., Saveliev, A.V., Kennedy, L.A., Charon, O. e Ammour, F. Soot Formation Effects of Laminar Coannular Nonpremixed Methane/Air Flames. Combustion and Flame, v. 121, p. 323-333, 2000.

Lee, S.C. Tien, C.L. Optical Constants of Soot in Hydrocarbon Flames, in Proceedings of 18th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1981, p. 1159-1166.

Leung, K. M., Lindstedt, R. P., Jones, W. P., Combust. Flame, v. 87, p.289–305, 1991.

Leylegian, J.C. Soot formation in aerodynamically strained methane-air and ethylene-air diffusion flames with chloromethane addition. Combustion and Flame, v. 152, p. 144-153, 2008.

Low NOx Firing System (PM Burner and Mact System), Mitsubishi Heavy Industries Ltd.

Lutz, A.E., Broadwell, J.E. Simulation of Chemical Kinetics in Turbulent Natural Gas Combustion – TSL: Two-Stage Lagragian Model forMixing and Reactions in a Turbulent Jet. Gas Research Institute Final Report GRI-97/0367, Chicago, IL, 1997.

Mact Infurnace NOx Reduction System, Mitsubishi Heavy Industries Ltd.

Mafra, M.R., Bizzo, W.A., Fassani, F.L. Influência da Aerodinâmica de Combustão na Emissão de NOx em uma Câmara Cilíndrica Horizontal. In: 1st National Congress of Mechanical Engineering, 2000, Natal. Natal: ABCM, 2000. CD-ROM.

Magnussen, B. F., and Hjertager, B. H. On Mathematical Modeling of Turbulent Combustion with Special Emphasis on Soot Formation and Combustion. In: Sixteenth Symposium (International) on Combustion, 1976, Pittsburgh. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1976. p.719-729.

Makansi, J. Reducing NOx Emissions: Boilers, Gas Turbines, Engines, Power, September 1988.

McEnally, C.S. e Pfefferle, L.D. Soot Formation in Methane / Air Nonpremixed Flames Doped with Small Quantities of C3 Hydrocarbons. Combustion and Flame, v. 112, p. 545-558, 1998.

McEnally, C.S. e Pfefferle, L.D. Species and Soot Concentration Measurements in a Methane / Air Nonpremixed Flames Doped with C4 Hydrocarbons. Combustion and Flame, v. 115, p. 81-92, 1998.

Millikan, R.C. Non-Equilibrium Soot Formation in Premixed Flames. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 66, p. 794-799, 1962.

Millikan, R.C. e Foss, W.I. Non-equilibrium Effects in Soot Formation Deposition. *Combustion and Flame*, v. 6, p. 210-211, 1962.

Mitchell, J.B.A. e Miller, D.J.M. Studies of the Effects of Metallic and Gaseous Additives in the Control of Soot Formation in Diffusion Flames. *Combustion and Flame*, v. 75, p. 45-55, 1989.

Modest, M.F. *Radiative Heat Transfer*. 1a ed. New York: Academic Press, 1993.

Modest, M.F. *Radiative Heat Transfer*. 2a ed. New York: Academic Press, 2003, 822p.

Moss, J. B., Stewart, C. D., and Syed, K. J., in *Proceedings of 22nd Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988, p. 413.

Mungerkar, H.P., Atreya, A. Flame Radiation and Soot Emission from Partially Premixed Methane Counterflow Flames. *ASME Journal of Heat Transfer*, v. 128, p. 361-367, 2006.

Nabors Jr, J.K., Andrews, W.C. *Burner Apparatus and Method of Operation Thereof*, U.S. Patent nº 5.302.112, 1994.

Negri, J.C; *Modelo Preditivo da Emissão e Dispersão de NO<sub>x</sub> Gerado em Usinas Termoelétricas como Instrumento de Análise de Inserção e Capacidade de Suporte Regional da Qualidade do Ar*. Tese Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica. São Paulo. 2002.

Nutcher, P.B. High Technology Low NOx Burner Systems for Fired Heaters and Steam Generators, Process Combustion Corporation, 1982.

Nutcher, P.B. State-of-the-art Ultra Low NOx Burner, Process Combustion Corporation, 1992.

Okazaki, H., Kobayashi, H., Taniguchi, M.A., Ken, A., Toshiyuki, T., Hisayuki, K., Kenji, K. Furnace Inside State Estimation Control Apparatus of Pulverized Coal Combustion Furnace, U.S. Patent nº 5.764.535, 1998.

Olson, D.B. e Calcote, H.F. Ionic Mechanisms of Soot Nucleation in Premixed Flames. In: Particulate Carbon - Formation During Combustion. New York : Plenum Press, 1981. p. 177-205.

Palmer, H.B. e Cullis, C.F. The Formation of Carbon from Gases. Chemistry and Physics of Carbon, v. 1, p. 265-325, 1965.

Quamar, N.H., Alwahabi, Z.T., Chan, Q.N., Nathan, G.J., Roekaerts, D., King, K.D. Soot volume fraction in a piloted turbulent jet non-premixed flame of natural gas. Combustion and Flame, v. 156, p. 1339-1347, 2009.

Santos, A.A.B., Goldstein Jr, L., Ferrari, C.A. Study of the Effect of Oxygen Enriched Air on the Formation of Soot in an Acetylene Diffusion Flame. In: 2nd National Congress of Mechanical Engineering, 2002, João Pessoa. João Pessoa: ABCM, 2002. CD-ROM.

Santos, A.A.B., Torres, E.A., Pereira, P.A.P. Experimental Investigation of O<sub>2</sub> Enriched Confined Flames. In: 22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2009, Foz do Iguaçu. Foz do Iguaçu: ABCM, 2009. CD-ROM.

Santos, A.A.B., Torres, E.A., Pereira, P.A.P. Estudo Experimental da Formação da Fuligem em Chamas Confinadas de Acetileno com o Uso da OEC. In: 9º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, 2009, Las Palmas de Gran Canaria. Las Palmas de Gran Canaria: ABCM, 2009. CD-ROM.

Santos, A.A.B., Goldstein Jr, L., Ferrari, C.A. An experiment on the effect of oxygen content and air velocity on soot formation in acetylene laminar diffusion flame produced in a burner with a parallel annular coaxial oxidizer flow. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, v. 36, p. 445-450, 2009.

Schorr, M.M.  $\text{NO}_x$  Emission Control for Gas Turbines: a 1992 update on regulations and technology, ASME COGEN-TURBO, 1992.

Shaddix, C.R., Harrington, J.E. e Smyth, K.C. Quantitative Measurements of Enhanced Soot Production in a Flickering Methane / Air Diffusion Flame. *Combustion and Flame*, v. 99, p. 723-732, 1994.

Sivathanu, Y. R., Gore, J. P., *Combust. and Flame*, v. 97, p.161–172, 1994.

Slavejkov, A.G., Zurecki, Z., Joshi, M.L., Nabors, J.K. Method and Apparatus for Oxy-fuel Heating with Lowered  $\text{NO}_x$  in High Temperature Corrosive Environments, U.S. Patent nº 5.256.058, 1993.

Slavejkov, A.G., Zurecki, Z., Joshi, M.L., Nabors, J.K. Method and Apparatus for Oxy-fuel Heating with Lowered  $\text{NO}_x$  in High Temperature Corrosive Environments, U.S. Patent nº 5.346.390, 1994.

Slavejkov, A.G., Gosling, T.M., Knorr Jr, R.E.. Method and Device for Low NO<sub>x</sub> High Efficiency Heating in High Temperature Furnaces, U.S. Patent n° 5.575.637, 1996.

Smith, O.I. Fundamentals of Soot Formation in Flames with Application to Diesel Engine Particulate Emissions. Progress in Energy and Combustion Science, Great Britain, v. 7, p. 275-291, 1981.

Smooke, M.D., McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Hall, R.J. e Colket, M.B. Computational and Experimental Study of Soot Formation in a Coflow, Laminar Diffusion Flame. Combustion and Flame, v. 117, p. 117-139, 1999.

Sparrow, E.M. e Cess, R.D. Radiation Heat Transfer, 3a. ed. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1978, 366p.

Strauss, W.S., Lukens, J.A., Young, F.K., Bingham, F.B., Oxygen Enrichment of Combustion Air in a 360 TPD Mass Burn Refuse-Fired Waterwall Furnace. In: 13th National Waste Processing Conference, 1988, Philadelphia. Philadelphia: National Waste Processing Conference, 1988. p. 315.

Staudt, J.E. Overview of NO<sub>x</sub> Emission Control for Utility Boilers, APC-55th, Chicago, 1993.

Takahashi, Y., Yamamoto, H. Method and Apparatus for Burning Fuels, U.S. Patent n° 3.976.420, 1976.

Takahashi, Y., Tokuda, K., Kunimoto, T., Kawamura, T., Kanneko, S. Development of Pulverized Coal Fired Low NO<sub>x</sub> PM Burner, Mitsubishi Heavy Industries LTD, 1981.

Takahashi, F., Bonini, J. e Glassman, I. Futher Experiments and Analysis of the Sooting Tendency of Premixed Flames. Chemical and Physical Processes in Combustion, p. 98.1-98.4, 1984.

Thomas, K.M. The Realease of nitrogen oxides during char combustion, Fuel, v. 76, p. 457-473, 1997.

Tien, C.L., Drolen, B.L. Thermal Radiation in Particulate Media with Dependent and Independent Scattering, Annual Review of Numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer, v.1, p. 1-32, 1987.

Turns, S.R. An Introduction to Combustion - Concepts and Applications. 1a ed. Singapore: McGraw-Hill Int. Editions, 1996, 543p.

Vieira, P.L., Garcia, C.B., Guimarães, H.B., Torres, E.A., Pereira, O.L.S.P., Gás Natural – Benefícios Ambientais no Estado da Bahia. 1<sup>a</sup> Ed. Salvador: Solisluna Design e Editora, 2005, 127p.

Xu, F., Lin, K.C. e Faeth, G.M. Soot Formation in Laminar Premixed Methane/Oxygen Flames at Atmospheric Pressure. Combustion and Flame, v. 115, p. 195-209, 1998.

Wang, H. Frenklach, M. Combust. Flame, v. 110, p. 173-221, 1997.

Wang, L., Endrud, N.E., Turns, S.R., D'Agostini, M.D., Slavejkov, A.G.. A Study of the Influence of Oxygen Index on Soot, Radiation, and Emission Characteristics of Turbulent Jet Flames. Combustion Science and Technology, v.174, p. 45-72, 2002.

Wang, L., Haworth, D.C., Turns, S.R., Modest, M.F. Interactions Among Soot, Thermal Radiation, and NO<sub>x</sub> Emissions in Oxygen-Enriched Turbulent Nonpremixed Flames: A Computational Fluid Dynamics Modeling Study. *Combustion and Flame*, v. 141, p. 170-179, 2005.

Watanabe, H., Kurose, R., Komori, S., Pitsch, H. Effects of radiation on spray flame characteristics and soot formation. *Combustion and Flame*, v. 152, p. 2-13, 2008.

Wersborg, B.L., Howard, J.B. e Williams, G.C. Physical Mechanisms in Carbon Formation in Flames. In: Fourteenth Symposium (International) on Combustion, 1973, Pittsburgh. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1973. p. 929-940.

Wey, C. Simultaneous Measurements of Soot Formation and Hydroxyl Concentration in Various Oxidizer Diffusion Flames. The International Society for Optical Engineering, v. 2122, p. 94-106, 1994.

Wu, J., Song, K. H., Litzinger, T., Lee, S-Y. Reduction of PAH and Soot in Premixed Ethylene-Air Flames by Addition of Ethanol. *Combustion and Flame*, v. 144, p. 675-687, 2006.

Yoshizawa, Y. Soot Formation Fundamentals – Soot Oxidation. In : Someya, T.(Ed.). Advanced Combustion Science. Tokyo: Springer Verlag, 1993. p. 193-197.

Zhang, Z., and Ezekoye, O. A., National Heat Transfer Conference, Vol. 2, HTD 304, pp. 45–51 (1995).

Zhang, J. e Megaridis, C.M. Soot Suppression by Ferrocene in Laminar Ethylene / Air Nonpremixed Flames. *Combustion and Flame*, v. 105, p. 528-540, 1996.

Zelepouga, S.A., Saveliev, A.V., Kennedy, L.A. e Fridman, A.A. Relative Effect of Acetylene and PAHs Addition on Soot Formation in Laminar Diffusion Flames of Methane with Oxygen and Oxygen-Enriched Air. *Combustion and Flame*, v. 122, p. 76-89, 2000.

Zhu, X.L., Gore, J.P., Karpetis, A.N., Barlow, R.S. The Effects os Self-Absorption of Radiation on an Opposed Flow Partially Premixed Flame. *Combustion and Flame*, v. 129, p. 342-345, 2002.

Zimberg, J.M. Frankel, S.H., Gore, J.P., Sivathanu, Y.R. A Study of Coupled Turbulent Mixing, Soot Chemistry, and Radiation Effects Using the Linear Eddy Model. *Combustion and Flame*, v. 113, p. 454-469, 1998.

## Apêndice I

### Dimensionamento do Dispositivo Experimental

O dimensionamento do dispositivo experimental consistiu no projeto da câmara de combustão para a realização dos ensaios previstos no trabalho. As etapas desenvolvidas para este dimensionamento foram divididas em:

- Determinação do regime de trabalho da câmara de combustão.
- Determinação da potência do queimador.
- Determinação do volume da câmara de combustão.
- Especificação do material de construção utilizado.
- Especificação do isolamento utilizado.
- Especificação da instrumentação utilizada.

#### Determinação do regime de trabalho

O regime de trabalho estabelecido para a câmara de combustão foi estabelecido a partir do fenômeno estudado. O estudo previa a análise a partir de um escoamento na região da transição entre o regime laminar e o regime turbulento, já que o processo de formação da fuligem não é de fácil medição, e os efeitos da turbulência trariam outros problemas que não eram foco do trabalho.

Também era interesse do trabalho que a câmara de combustão não ultrapassasse um comprimento de um metro e meio por questões de espaço físico no laboratório disponível para o experimento.

Para se obter uma chama na região de turbulência de interesse – zona de transição – e no comprimento desejado, foram realizadas simulações nas mais diversas condições de operação a fim de definir a vazão de combustível dentro dos padrões estabelecidos de escoamento e comprimento da câmara que envolve a chama. Para as simulações em questão foi desenvolvido um programa em plataforma EES (Engineering Equation Solver).

Foram simuladas a utilização de dois combustíveis, acetileno e gás natural, além de várias correlações de relações de ar-combustível com teores de enriquecimento do ar de combustão da ordem de 2 e 4%. O objetivo do trabalho foi avaliar a OEC em chamas confinadas de gás natural. A utilização de acetileno foi estabelecida para comparar a tendência de formação. Todos os testes foram simulados para um regime de transição para a turbulência, regime próximo ao utilizado em queimadores industriais para as operações de aquecimento de cargas e superfícies.

A metodologia utilizada para a simulação numérica é apresentada por Turns (1996) em seu livro “An Introduction to Combustion – Concepts and Applications”. Com os resultados encontrados foi estabelecido o comprimento das chamas nas várias condições testadas, definindo com isso, o comprimento da câmara de combustão. Com as simulações realizadas, foi definido uma vazão de 18 L/minuto para a vazão do combustível com um diâmetro de escoamento do combustível de 5 mm, que trouxe o experimento para uma regime de transição para a turbulência, com um comprimento de 1,30 metros e adequado ao espaço disponível. A listagem da simulação numérica desenvolvida é apresentada a seguir:

---

---

"Programa de Cálculos para a definição de queimador"

EO = 0,21  
EN= 0,79

{"Gás Natural"

y\_CH4=0,8882  
y\_C2H6=0,0841  
y\_C3H8=0,0055  
y\_N2=0,0162  
y\_CO2=0,00600  
x =1

"y\_CH4 + y\_C2H6+ y\_C3H8+ y\_N2 + y\_CO2 + x \* Ne ( EO O2 + EN N2) -> a CO2 + b H2O + c O2 + d N2"

y\_CH4 + 2 \* y\_C2H6 + 3 \* y\_C3H8 +1\* y\_CO2 = a {C - balanço}  
4 \* y\_CH4 + 6 \* y\_C2H6 + 8 \* y\_C3H8 = 2 \* b {H - balanço}  
2\*y\_CO2 + Ne \* 2 \* EO = 2 \* a + b {O - balanço estequiométrico}  
2\*y\_CO2 + x \* Ne \* 2 \* EO = 2 \* a + b + 2 \* c {O - balanço real}  
y\_N2 + x \* Ne \* EN = d {N2 - balanço real}  
AC=(Ne\*(EO+EN))/(y\_CH4+y\_C2H6+y\_C3H8+y\_N2+y\_CO2)  
{ACr=(x\*Ne\*(EO+EN))/(y\_CH4+y\_C2H6+y\_C3H8+y\_N2+y\_CO2)}  
ACr=11,99  
PCIGN=49427,27  
ETA=AC/ACr}

"Acetileno"

y\_C2H2=1  
x =1

"y\_C2H2 + x \* Ne ( EO O2 + EN N2) -> a CO2 + b H2O + c O2 + d N2"

2\*y\_C2H2 = a {C - balanço}  
2 \* y\_C2H2 = 2 \* b {H - balanço}  
Ne \* 2 \* EO = 2 \* a + b {O - balanço estequiométrico}  
x \* Ne \* 2 \* EO = 2 \* a + b + 2 \* c {O - balanço real}  
x \* Ne \* EN = d {N2 - balanço real}  
AC=(Ne\*(EO+ EN))/(y\_C2H2)  
{ACr=(x\*Ne\*(EO + EN))/(y\_C2H2)}  
ACr=17  
PCIAC = 48225  
ETA=AC/ACr

{Condição Estequiométrica - GN ou C2H2}

Dq = 5 "mm"  
Da = 100 "mm"  
Q=18/(60\*1000) "m3/s"  
Af = 3,1416\*(Dq^2)/(4\*1000000) "m2"  
Vf = Q/Af "m/s"  
{Ref = Vf\*DENSITY(CH4;T=293,15;P=100)\*Dq/(1000\*VISCOSITY(CH4;T=293,15))}  
Ref = Vf\*DENSITY(C2H2;T=293,15;P=100)\*Dq/(1000\*VISCOSITY(C2H2;T=293,15))  
Qae = ACr\*Q  
Aa = 3,1416\*((Da^2) - (Dq^2))/(4\*1000000)

$\{Q_{ae} = V_f * A_a\}$   
 $COEA = Q_{ae} * DENSITY(Air; T=293,15; P=100) * 3600$   
 $V_{ae} = Q_{ae} / A_a$   
 $\{ACr1 = Q_{ae} / Q\}$   
 $I = V_{ae} / V_f$   
 $Rea = V_{ae} * DENSITY(Air; T=293,15; P=100) * (D_a - D_q) / (1000 * VISCOSITY(Air; T=293,15))$

$\{P = Q * DENSITY(CH4; T=293,15; P=100) * PCIGN\ "kW"\}$   
 $P = Q * DENSITY(C2H2; T=293,15; P=100) * PCIAC\ "kW"$   
 $\{COE = Q * DENSITY(CH4; T=293,15; P=100) * 3600\ "kg/h"\}$   
 $COE = Q * DENSITY(C2H2; T=293,15; P=100) * 3600\ "kg/h"\}$

"Fração da mistura"  
 $f_i = AC / A_{Cr}$   
 $f_s = 1 / (AC + 1)$   
 $f = f_i / (AC + f_i)$

"Número de Froude"  
 $Tam = 303,15$   
 $TAC = 2226$   
 $\{TAC = 2539\}$   
 $DTt = TAC - Tam$   
 $g = 9,81$   
 $\{Fr =$   
 $V_f * (f^{1,5}) / (((DENSITY(CH4; T=293,15; P=100) / DENSITY(Air; T=293,15; P=100))^0,25) * (DTt * g * D_q / (1000 * Tam))^{0,5})\}$   
 $\{DC = (D_q / 1000) * (DENSITY(CH4; T=293,15; P=100) / DENSITY(Air; T=293,15; P=100))^0,50\}$   
 $Fr =$   
 $V_f * (f^{1,5}) / (((DENSITY(C2H2; T=293,15; P=100) / DENSITY(Air; T=293,15; P=100))^0,25) * (DTt * g * D_q / (1000 * Tam))^{0,5})$   
 $DC = (D_q / 1000) * (DENSITY(C2H2; T=293,15; P=100) / DENSITY(Air; T=293,15; P=100))^0,50$

"Comprimento da Chama"  
 $\{10: LC = 13,5 * (Fr^{0,40}) / ((1 + 0,07 * (Fr^2))^{0,20})$   
 IF  $(Fr < 5)$  THEN GO TO 10 ELSE  $LC := 23$   
 ENDIF  
 $LC = 13,5 * (Fr^{0,40}) / ((1 + 0,07 * (Fr^2))^{0,20})$   
 $L_f = LC * DC / f$

"Comprimento característico de Blowoff"  
 $Y_{fe} = 1$   
 $Y_{fst} = f_s$   
 $H = 4 * (D_q / 1000) * (Y_{fe} / Y_{fst}) * ((DENSITY(CH4; T=293,15; P=100) / DENSITY(Air; T=293,15; P=100))^0,5) - 5,8$  {posição onde a concentração de combustível cai para a condição estequiométrica}  
 $\{H =$   
 $4 * (D_q / 1000) * (Y_{fe} / Y_{fst}) * ((DENSITY(C2H2; T=293,15; P=100) / DENSITY(Air; T=293,15; P=100))^0,5) - 5,8$  {posição onde a concentração de combustível cai para a condição estequiométrica} }

"Velocidade de chama de referência"  
 $\{SL_r = 40 / 100\}$   
 $SL_r = 136 / 100$

```
{ReH = DENSITY(CH4;T=293,15;P=100)*SLr*H/(VISCOSITY(CH4;T=293,15))}  
ReH = DENSITY(C2H2;T=293,15;P=100)*SLr*H/(VISCOSITY(C2H2;T=293,15))  
Z = 0,017*ReH*(1-(3,5*ReH/1000000))
```

"Velocidade de Blowoff"

```
{ve = Z*SLr*((DENSITY(Air;T=293,15;P=100)/DENSITY(CH4;T=293,15;P=100))1,50)}  
ve = Z*SLr*((DENSITY(Air;T=293,15;P=100)/DENSITY(C2H2;T=293,15;P=100))1,50)
```

---

---

### Determinação da Potência do Queimador

Estabelecida a vazão do combustível, a potência do queimador foi determinada a partir do poder calorífico inferior (PCI) do gás natural, combustível principal do trabalho. A potência foi determinada a partir da expressão I.1 dada a seguir:

$$Potência(kW) = vazão\ combustível(kg/s) * PCI(kJ/kg) \quad (I.1)$$

Com a vazão de 18 L/min e o PCI no valor de 49.427,27 kJ/kg, a potência do queimador ficou em 9,76kW.

### Determinação do volume da câmara de combustão

Com a vazão de combustível determinada e o diâmetro de escoamento estabelecido, para a determinação do volume da câmara de combustão foi necessário estabelecer da área de escoamento do oxidante. Baseado nas vazões necessárias do oxidante nas diversas condições testadas foi dimensionado o diâmetro de escoamento do oxidante, estabelecido em 100 mm, obtendo assim o volume interno da câmara de combustão, suficiente para o confinamento adequado da chama.

### Especificação do material de construção utilizado

Para a construção da câmara de combustão foi estabelecido o uso de aço carbono, já que os limites de temperatura para a operação com este tipo de material, sem nenhum dano estrutural, não foram superados, permitindo assim o uso. Com a construção em aço carbono o protótipo teve o custo de construção barateado.

Especificação do isolamento utilizado.

Como a aplicação do experimento é um sistema de combustão, o sistema de isolamento foi estabelecido para uso em altas temperaturas, garantindo que a temperatura da face externa da câmara, em contato com as pessoas de operação do sistema, ficasse muito próxima à temperatura ambiente.

Com estas premissas e através de cálculos das resistências térmicas ao fluxo de calor na câmara, foi especificado o material em manta cerâmica com densidade de  $128 \text{ kg/cm}^3$  para o isolamento da câmara de combustão. Com isso reduziu-se a perda de energia para o ambiente e como consequência, trouxe segurança a quem opera o sistema, diminuindo a exposição a superfícies metálicas com altas temperaturas.

Especificação da instrumentação utilizada.

Ficou estabelecido que a instrumentação especificada para o experimento deveria ter um erro sistemático nas medições de até 5%, como também fossem adequadas para a determinação dos fenômenos estudados. Além disso, a instrumentação deveria estar dentro do valor de investimento estabelecido para a construção da câmara.

Então, a partir das premissas estabelecidas, foram especificados rotâmetros nas faixas necessárias para a medição de vazão, medição da fuligem com a técnica de extinção de luz do laser, e analisadores portáteis para a medição de  $\text{NO}_x$  e aldeídos. Os erros encontrados ficaram abaixo do requerido e estão identificados no Apêndice II.

## Apêndice II

### Análise da Incerteza Experimental

Toda medida experimental tem atrelada a sua leitura uma possível incerteza experimental. Existem vários tipos de erros que podem gerar incertezas na medição experimental. Primeiro, podemos considerar os erros grosseiros que são aqueles cometidos devido à falta de atenção ou prática do operador. Deste tipo são os erros cometidos de operações matemáticas, enganos na leitura ou escritas de dados. Em segundo podemos citar os erros sistemáticos que são aqueles decorrentes de causas constantes e se caracterizam por ocorrerem sempre com o mesmo valor e sinal. São deste tipo os erros devido a aparelhos descalibrados, a métodos falhos, ao uso de equações incompletas e a condições ambientais inadequadas aos instrumentos de medida. Em terceiro podemos citar os erros aleatórios que resultam do somatório de pequenos erros independentes e incontroláveis afetando o observador, o instrumento de medida, o objeto a ser medido e as condições ambientais. São causas desses erros, por exemplo, a variação do “milímetro” ao longo de uma reta milimetrada, a variação da tensão da rede elétrica que afeta o instrumento de medida nela ligada.

Para evitar que erros grosseiros e sistemáticos fossem cometidos, antes dos ensaios realizados nessa tese foram realizados testes preliminares com o intuito de conhecer melhor o dispositivo experimental, além de serem testados os instrumentos utilizados no experimento quanto à precisão de leitura.

Já para verificar a incerteza experimental máxima causada pelos erros aleatórios, foi utilizado o método de propagação de erros independentes proposto por Kline e McClintock apresentado por Holman (1994).

- **Concentração da Fuligem**

A verificação da incerteza experimental no cálculo da concentração da fuligem foi realizada através do método de Kline e McClintock.

A concentração da fuligem foi calculada segundo a equação abaixo:

$$\phi = \ln\left(\frac{I_o}{I_L}\right) \frac{\lambda}{36\pi F(\lambda)L} \quad (\text{II.1})$$

onde  $\phi$  é função das grandezas  $\lambda$ ,  $F(\lambda)$ ,  $L$ ,  $I_o$  e  $I_L$ .

Os valores do comprimento de onda do laser  $\lambda$  e de  $F(\lambda)$  - função obtida através das partes real e imaginária do índice complexo de refração da partícula da fuligem - são previamente estabelecidos na literatura e possuem valores constantes e, portanto, as derivadas em relação a esses fatores nos cálculos da incerteza são iguais a zero e não influenciam no valor da incerteza experimental.

As grandezas restantes  $L$ ,  $I_o$  e  $I_L$  foram medidas no experimento. Suas incertezas foram obtidas a partir da verificação da menor unidade de escala dos instrumentos utilizados em suas leituras sendo suas incertezas iguais a metade desta menor divisão, como também a partir da incerteza estabelecida pelos fabricantes dos instrumentos.

Com isso, a estimativa do erro relativo máximo no cálculo de  $\phi$  é obtida de:

$$\mu_\phi = \pm \sqrt{\left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial L} \right) \mu_L \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial I_o} \right) \mu_{I_o} \right]^2 + \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial I_L} \right) \mu_{I_L} \right]^2} \quad (\text{II.2})$$

onde,

$$\frac{\partial \phi}{\partial L} = \frac{\lambda}{36\pi F(\lambda)L^2} \ln\left(\frac{I_L}{I_o}\right) \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial I_o} = \frac{\lambda}{36\pi F(\lambda)L} \left(\frac{1}{I_o}\right) \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial I_L} = -\frac{\lambda}{36\pi F(\lambda)L} \left(\frac{1}{I_L}\right) \quad (\text{II.5})$$

sendo que as incertezas das variáveis que influenciam no erro relativo de  $\phi$  são dadas por:

$$\mu_L = \pm 0,5 \times 10^{-3} \text{ m}$$

para a incerteza de  $L$  que foi verificado através de uma medição dimensional por régua milimetrada,

e

$$\mu I_o = \mu I_L = \pm 0,01 \text{ V}$$

para as incertezas das leituras dos valores de  $I_o$  e  $I_L$ , que foram registrados em um sistema de aquisição de dados. A incerteza do sistema de aquisição de dados é da ordem de 1%.

Nos experimentos executados a incerteza experimental no cálculo da concentração da fuligem teve um valor médio em torno de 1%.

- **Medição de Vazão**

Os dispositivos utilizados na leitura de vazão foram rotâmetros que possuem, em geral, precisão em torno de 2% do fluxo indicado (Ismail *et al.*, 1998).

- **Radiação Térmica**

O instrumento utilizado na medição do fluxo de radiação térmica foi um radiômetro. A incerteza estabelecida pelo fabricante é da ordem de 3%.

- **Concentração de NO<sub>x</sub>**

O instrumento utilizado na medição da concentração de NO<sub>x</sub> foi um analisador portátil. A incerteza estabelecida pelo fabricante é da ordem de 0,5%.

Todavia, para a confirmação da calibração do equipamento identificada pelo fabricante foram também realizados ensaios de calibração em laboratório. Para tanto, misturas para análise foram geradas a partir de misturas padrões comerciais de NO e NO<sub>2</sub> com concentrações de 1.000 ppm e nitrogênio.

As misturas foram geradas em balões de medição laboratorial e avaliadas com o analisador para a confirmação do erro de medição. O detalhe do sistema de calibração em laboratório é apresentado na figura II.1. O erro encontrado após as medições foram de 1,93% para a análise de NO e 3,7% para a análise de NO<sub>2</sub>. As faixas testadas no procedimento de calibração estão no intervalo de medidas encontradas nos experimentos desenvolvidos neste trabalho.

Os passos do procedimento de calibração são descritos a seguir:

- Purgar o balão de medição utilizado para a realização das misturas a serem analisadas por cerca de dez minutos com nitrogênio com o objetivo de inertizá-lo.
- Preencher o balão com o volume de nitrogênio calculado para a condição a ser testada.
- Preencher o balão com o volume de NO e NO<sub>2</sub> calculados para a condição a ser testada.
- Ligar o analisador de gases e estabilizar o seu funcionamento. Este processo tem duração de cerca de dois minutos.
- Conectar a sonda de amostragem do analisador ao balão e proceder a medição até a estabilização do sinal. Este procedimento tem duração entre um a cinco minutos.

Os resultados encontrados nas medições NO e NO<sub>2</sub> para a calibração do instrumento de medição são apresentados na tabela II.1. Os resultados foram divididos em esperados, determinados com concentrações definidas com a mistura entre os gases padrões e nitrogênio, e, resultados medidos pelo analisador no procedimento de calibração.



Figura II.1. Sistema de calibração em laboratório para a medição de NO e NO<sub>2</sub>.

Tabela II.1: Resultados encontrados no procedimento de calibração do analisador.

Gás	Valor esperado (ppm)	Valor medido (ppm)	Erro (%)
NO	300	294	2,0
NO <sub>2</sub>	300	304	1,3
NO	200	197	1,5
NO <sub>2</sub>	200	203	1,5
NO	240	238	0,83
NO <sub>2</sub>	240	244	1,67
NO	160	162	1,25
NO <sub>2</sub>	160	155	3,13
NO	100	94	6,0
NO <sub>2</sub>	100	99	1,0
NO	60	60	0,0
NO <sub>2</sub>	60	52	13,33

- **Temperatura**

O termopar utilizado que monitora a temperatura dos gases é parte integrante do analisador portátil. A precisão estabelecida pelo fabricante é de  $\pm 0,3$  °C.

## Apêndice III

### Artigos Publicados em Congressos

Durante o desenvolvimento da tese foram publicados artigos em congressos internacionais realizados no Brasil, Espanha e no Peru.

Os artigos são apresentados a seguir.

- Experimental Investigation of O<sub>2</sub> Enriched Confined Flames, 22<sup>nd</sup> International Conference on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, August 31 – September 3, 2009, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.
- Estudo Experimental da Formação de Fuligem em Chamas Confinadas de Acetileno com o Uso da OEC, 9º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, 17-20 Novembro, 2009, Las Palmas de Gran Canaria, Espanha.
- Critical evaluation of the oxygen-enhanced combustion applications in industrial heating systems, 19th International Congress of Mechanical Engineering, November 5-9, 2007, Brasília, DF, Brasil.
- Desenvolvimento de modelo preliminar da interação entre radiação térmica, fuligem e OEC, 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, 23-25 Outubro, 2007, Cusco, Peru.

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF O<sub>2</sub> ENRICHED CONFINED FLAMES

**Alex Álisson Bandeira Santos, alex.santos@cimatec.fieb.org.br**

SENAI Cimatec – Integrated Center of Manufacturing and Technology

CiEnAm - Interdisciplinary Center of Energy and Environment – Federal University of Bahia

**Ednaldo Andrade Torres, ednaldo@ufba.br**

Laboratory of Energy and Gas, Department of Chemical Engineering, Federal University of Bahia

CiEnAm - Interdisciplinary Center of Energy and Environment – Federal University of Bahia

**Pedro Afonso de Paula Pereira, pedroapp@ufba.br**

Chemistry Institute, Federal University of Bahia

CiEnAm - Interdisciplinary Center of Energy and Environment – Federal University of Bahia

**Abstract.** The concept of environmental efficiency in equipments is increasingly in tariff with the unfolding of global warming, and, among the industrial equipments, the burners have a major impact in this discussion because it is an equipment of industrial combustion. Demand for environmentally more efficient burners, with the reduction of emissions is essential for the proper use of fossil fuels during the transition between this energy sources for alternatives energy, which can last more than fifty years. This study evaluates experimentally the technique of oxygen enhanced combustion – OEC – and its interaction with the formation of soot and NOx in confined natural gas flames. The literature shows that works with OEC technique – technique that has important points for improving the thermal efficiency of combustion – cause under certain conditions the increase of soot formation. The soot as an important participant in the radiant heat transfer, it can, with its interaction with the OEC, bringing the increase in thermal efficiency of burners, implementing the heat transfer from the flame for heating areas, thereby reducing the consumption fuel, the temperature of flame, and, consequently, reduces the emission of NOx. In the experiment was used low enriched with oxygen, which does not require significant existing equipment changes. This technology can be an important tool for the adequacy of the industry in general, particularly in oil and gas, for the technological challenge of reducing global warming.

**Keywords:** Soot, NOx, OEC, Oxygen.

### 1. INTRODUCTION

Glassman (1987) defined soot as carbonaceous particulates formed in the gas phase of combustion processes. They consist mainly of carbon, and contain up to 10% hydrogen on a molar basis. According to Turns (1996), soot formation and evolution proceeds in a four-step sequence: (i) formation of precursor species, (ii) soot particle inception, (iii) surface growth and particle agglomeration, and (iv) particle oxidation. The emission of soot from combustors, or from flames, results from the competition between soot formation and oxidation. Soot emission occurs when fuel is burnt in insufficient oxygen. The phenomenon of soot formation still is not fully explained, due to the fact that the formation process isn't slow enough to allow the precise observation of each step.

The oxygen enhanced combustion (OEC), mentioned by Baukal (1998) can improve the combustion process, by producing improved flame characteristics (larger inflammability limit, better ignition, stability and shape control); smaller combustion gas volumes; increased productivity and thermal efficiency (larger heat transfer process efficiency, improved product quality; fuel consumption reduction, raw material costs reduction, reduced costs of new equipments and, possibly, production increase in existing equipments).

Atmospheric air has about 21% of oxygen in volume. Low levels of enrichment of the combustion air with oxygen, corresponding to an O<sub>2</sub> index below 30%, are usually used in retrofit applications in that only small modifications are necessary in the existent equipment.

Data about soot, including the use of chemical additives to control its formation, has been obtained mostly from studies performed with elementary flames, as in the present work. These flames are usually defined into either premixed, partially premixed, or non-premixed (diffusion) flames.

In a diffusion flame the reactants are initially separated, and reaction occurs only at the interface between the fuel and the oxidizer, where mixing and reaction both take part. The addition of oxygen in diffusion flames can be carried out by direct addition to the fuel, or to the combustion air in a burner with an annular oxidizer, parallel or counterflow.

The direct addition of oxygen to a methane diffusion flame was studied by Saito et al. (1986) and Gülder (1995). Wey et al. (1994), Hura and Glassman (1988), Du et al. (1990), Leung and Lindstedt (1991), and Gülder (1995) studied the addition to propane and butane diffusion flames. Hura and Glassman (1988), Du et al. (1990), Leung and Lindstedt (1991) and Hwang et al. (1998) studied the addition of oxygen to ethane diffusion flames. Kent and Bastin (1984) studied the addition of oxygen to free turbulent diffusion acetylene flames over a wide range of velocities and nozzle sizes.

Oxygen enhancement of the air side of a methane counterflow diffusion flame was studied by Beltrame et al. (2001). They verified that with an increase of the oxygen content in the oxidizer jet, soot formation was enhanced. The range of oxidizer oxygen content tested was 21% –100%. They also verified the influence of interaction among soot and NO<sub>x</sub>.

The literature about addition of oxygen to the combustion air in a burner with a parallel annular oxidizer flow includes Yaccarino (1980), Lee et al. (2000), Zelepouga et al. (2000), Hwang and Gore (2002), Wang et al. (2002) and Wang et al. (2005).

Yaccarino and Glassman (1980) studied the influence of O<sub>2</sub> concentration in ethylene flames. The O<sub>2</sub> index was varied by the authors between 9 and 50%. They observed that soot formation reached a minimum around 24%. This tendency was explained by the competition between fuel pyrolysis and soot oxidation in the process domain.

Lee et al. (2000) studied the influence of O<sub>2</sub> enrichment in laminar methane diffusion flames for conditions of 50 and 100% O<sub>2</sub>. The authors found a reduction in soot production in both enrichment conditions, with larger reduction for 100% O<sub>2</sub>.

Zelepouga et al. (2000) also examined the influence of O<sub>2</sub> enrichment on the air side of methane laminar diffusion flames, for 35, 50 and 100% O<sub>2</sub>. The evaluation parameter was the integrated radial soot concentration. The authors observed a reduction of soot formation in all three situations, and predicted that soot concentration was smaller for flames with the larger O<sub>2</sub> index, due to smaller flames length and, consequently, smaller residence time available for soot particle growth.

In 2002, Hwang and Gore (2002) investigated experimentally the radiation intensity of a methane/oxygen flame in comparison with a methane/air flame. A laser-induced incandescence technique was utilized to visualize the instantaneous and average soot distribution in the flames. Different combinations of central or annular fuel-oxygen supplies were studied to find the best arrangement for increasing the thermal radiation intensity. The results showed that an oxygen-enhanced inverse diffusion flame (when the diffusion direction is opposite to that in the normal diffusion flame, where fuel flows from the central tube into still air) was very effective in increasing thermal radiation compared to a normal oxygen diffusion flame. This would happen due the increased soot production in the inverse oxygen diffusion flame. The authors also found a more uniform spatial distribution of soot in the methane/oxygen flames compared to methane/air flames.

Also, in 2002, Wang et al. (2002) studied the influence of the oxygen index on soot, radiation and NO<sub>x</sub> formation characteristics of turbulent jet flames for a range of oxygen indices from 21% (air) to 100% (pure O<sub>2</sub>). The jet flame rig used in the experiments was designed to produce a vertical jet flame in a nearly quiescent air-oxygen coflow. The burner consisted of a 3 mm i.d. fuel tube centered in a 220 mm i.d. stainless steel flame chamber. Before entering the chamber, the air-oxygen oxidizer flow passed through a glass bead bed and a ceramic honeycomb, producing an uniform, laminar coflow.

The oxidizer flow was 4 to 6 times the stoichiometric flow. The fuel-jet to oxidizer-coflow velocity ratios ranged from about 40 to 450. The combination of maintaining low coflow velocities and supplying in excess of the stoichiometric oxidizer requirements resulted in conditions close to a free flame. Fuel types used were natural gas, a methane/ethane blend, and propane.

The authors observed that soot quantities for all flames increased with the initial oxygen enhancement and then decreased as the oxygen content was further increased. The highest soot values occurred in the range of 30% to 40% oxygen index. As for the effect of the fuel type on the flame, the propane flame produced much more soot than the methane/ethane blend flame, which produced slightly more soot than the natural gas flame. The fuel jet velocity had a significant influence on soot formation and its dependence on oxygen index through residence time.

In 2005, Wang et al. (2005) presented a comprehensive CFD model, which integrated detailed chemistry, soot formation and oxidation, radiation and NO<sub>x</sub> formation, for a propane-fueled, oxygen-enriched, turbulent, nonpremixed jet flame. The results, compared with the experimental data available, gave indication of the level of modeling that would be necessary.

Goldstein Jr, et al. (2002) verified the influence of the O<sub>2</sub> index on the oxidizer side of a partially premixed acetylene/air flame. The flame was submerged in atmospheric air, and involved by a N<sub>2</sub> shield. It was verified that soot formation increased in the flame with the shield, which was justified by the lack of O<sub>2</sub> available to intensify the oxidation process.

Kumfer, et al. (2006) explored the criteria for soot inception in oxygen-enriched laminar coflow flames. In these experiments an axial height in the coflow flame is selected at which to identify the soot limit. The soot limit is obtained by varying the amount of inert until luminous soot first appears at this predefined height. The soot limit flame temperature is found to increase linearly with stoichiometric mixture fraction, regardless of fuel type. To understand these results, the relationships between flame structure, temperature, and local C/O ratio is explored through the use of conserved scalar relationships. Analysis of experimental results suggests that soot inception occurs when the local C/O ratio is above a critical value. The values for critical C/O ratios obtained from the analysis of experiments using several fuels are similar in magnitude to the corresponding C/O ratios for premixed flames. In addition, temperatures and PAH fluorescence were measured to identify regions in these flames most conducive to particle inception. Results indicate that the peak PAH concentration lies along a critical iso-C/O contour, which supports a theory that soot particles first appear along this critical contour, given sufficient temperature.

Ergut, et al. (2007) carried out a study into the evolution of products of incomplete combustion (PIC) emitted from one-dimensional, laminar, atmospheric-pressure ethylbenzene flames in the vicinity of the soot onset threshold. The objective of this study was to identify the role of the fuel-to-air equivalence ratio in the evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other PIC as soot precursors, just prior to and subsequent to soot onset in premixed flames. Temperature measurements and product sampling were conducted at various heights above the burner. Collected samples were analyzed for soot, PAH, oxygenated species, fixed gases, and light hydrocarbons. The results indicated that the soot onset limit is not a function of flame temperature alone; i.e., while the maximum measured flame temperatures was kept fairly constant, the flame could be either sooting, at the soot limit or nonsooting depending on the equivalence ratio.

Kumfer, et al. (2008) studied the combination of oxygen enrichment and fuel dilution for diffusion flames which results in an increase in the stoichiometric mixture fraction,  $Z_{st}$ , and alters the flame structure, i.e., the relationship between the local temperature and the local gas composition. Increasing  $Z_{st}$  has been shown to result in the reduction or even elimination of soot. In the present work, the effects of variable  $Z_{st}$  on soot inception are investigated in normal and inverse coflow flames, using ethylene as the fuel.

Ferrières, et al. (2008) studied the oxidation of laminar premixed natural gas flames experimentally and computationally with variable mole fractions of hydrogen (0, 20, and 60%) present in the fuel mixture. All flames were operated at low pressure (0.079 atm) and at variable overall equivalence ratios ( $0.74 < \phi < 1.0$ ) with constant cold gas velocity. At the same global equivalence ratio, there is no significant effect of the replacement of natural gas by 20% of  $H_2$ .

Evaluating the described aspects, control of the formation of soot can be an important factor for a more rational implementation of OEC. With this control, the transferred thermal radiation in heating processes can be monitored and the formation of  $NO_x$  controlled. This aspect can be a factor in the use of the technology, and its peculiarities require further research.

The effects of the process variables, such as oxidizer oxygen content, fuel jet shape, diameter and velocity on soot formation and distribution are complex and coupled. Almost all articles are presented here, works with burners open to the atmosphere.

The objective of the present work was exploring the effect of the oxygen content in the oxidizer of the combustion on the soot concentration and  $NO_x$  formation along the length of a natural gas diffusion confined flame produced in a combustion chamber with a parallel annular coaxial oxidizer flow, such that the natural gas discharge was surrounded by the flow of air, or oxygen-enriched air. The applied enrichment levels were 23 and 25%  $O_2$ , used in retrofit applications, where only small modifications in the existent equipment are required.

## 2. EXPERIMENTAL SETUP AND METHODS

The experimental setup is shown in Fig. 1. The flame was generated in a horizontal combustion chamber, which consisted of burner with two concentric tubes: a 5mm i.d. central tube, and a 100mm i.d. external tube, and a chamber with a 1,35m length. Natural gas flowed up through the internal tube, while air, or enriched air, flowed through the annular region between this tube and the larger diameter concentric tube. Gas flow rates were controlled by valves and metered by rotameters. Diffusion air and oxygen were premixed, before being fed to the combustion chamber.

Soot concentration was measured along the flame length using the laser light extinction technique. The laser system was mounted on a step-motor driven horizontal translation table, which allowed the beam coming from laser to reach the flame at any desired level. The laser was of He-Ne, with a wavelength of 632.8 nm. Since the power output from the laser was only about 3mW, background radiation was blocked from the flame by a narrow band pass interference filters, at the laser wavelength. The light was transformed in an electrical current signal by the photodetectors, and registered by data acquisition.

$\text{NO}_x$  concentration was measured in the exhaust gas on the chamber exit, through the portable exhaust gas analyzer. The detection limit of analyzer has a maximum of  $1,000 \pm 5\text{ppm}$ .

Soot volume fraction (or concentration), (ppm), was calculated from the laser light extinction data, using the Rayleigh limit of the Mie theory, so that:

$$\phi = \frac{\lambda}{6\pi \text{Im} \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]} K_{abs} \quad (1)$$

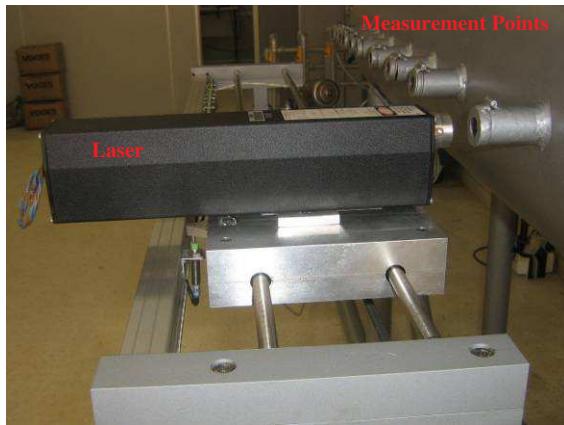
where,

$$K_{abs} = \frac{1}{L} \ln \left( \frac{I_o}{I_L} \right) \quad (2)$$

$\lambda$  , is the laser wavelength, L the optical path length,  $I_o$  and  $I_L$  the laser beam intensity, before and after traversing the flame, and m is the refractive index, adopted as  $m = 1.90 - 0.55i$ , according to Lee and Tien (1981), Hulst (1981) and Iuliis et al. (1998). Some tests were performed in order to check the repeatability of results. In this work, the average uncertainty of the soot concentration measurements was in the order of 1%.



(a) View of Combustion Chamber and Rotameters.



(b) View of laser system and ten points for soot measurement.

Figure 1: Experimental Setup.

To examine the effect of the oxygen content of the combustion air, tests were performed comparing experiments with 23 and 25%  $\text{O}_2$  to experiments with plain air (21%  $\text{O}_2$ ). In the tests were maintained the equivalence ratios ( $\phi$ ) over a wide range (1.3 – 0.7). The natural gas flow was  $0.0003\text{m}^3/\text{s}$  (18 l/min), referred to  $20^\circ\text{C}$  and atmospheric pressure. The burner power was 9.76kW. Table 1 summarizes the conditions used in the tests.

Table 1: Conditions used in the tests.

O <sub>2</sub> index	φ
21%	1.3
	1.1
	1.0
23%	1.3
	1.1
	1.0
	0.9
	0.7
25%	1.3
	1.1
	1.0
	0.9
	0.7

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The analysis of the soot formation in the process was based on the values found on the soot concentration that is located in the flame, and also by its characteristics of luminous soot (radiation indicator).

Fig. 2 presents the soot concentration in the tested conditions, through the average value, which is found from the performed measurements at ten points that are showed in Fig. 1(b), in which the measurement was possible, representing the tendency of the tested conditions. The possibility of non-detection of the concentration is caused by the frequent instability of the confined flame, beyond the possibility of non-absorption of the power of the laser for very small particles due to the flames with little tendency to soot formation. Therefore, additional analysis by the luminous soot becomes important.

Increased soot formation using OEC was found in particular 25% O<sub>2</sub> index compared to 23% and plain air. This possibly occurs because of the increased production of radicals that are precursors of the soot in the presence of O<sub>2</sub> in the pyrolysis of natural gas, as well as the best meeting between fuel and oxidizer in the confined flames without the influence of the external environment. Increasing the oxygen concentration increases the stoichiometric flame temperature which in turn increases the fuel pyrolysis and soot formation rates. This tendency occurs in all equivalence ratios. The variation of soot concentration with the equivalence ratio arises from the variation of temperature with the equivalence ratio.

Detection problems were seen by the flames instability on the confinement condition therefore, it was also evaluated the characteristic of luminous soot in the tested conditions. Using the OEC with 23% or 25% O<sub>2</sub> index, it was verified a stronger yellow light, typical issue due to a greater soot concentration. In all equivalence ratios, this trend was verified. On another hand the flames with air as oxidant is presented with a typical blue color under the tested conditions. The typical aspects of tested flames are shown in Fig. 3.

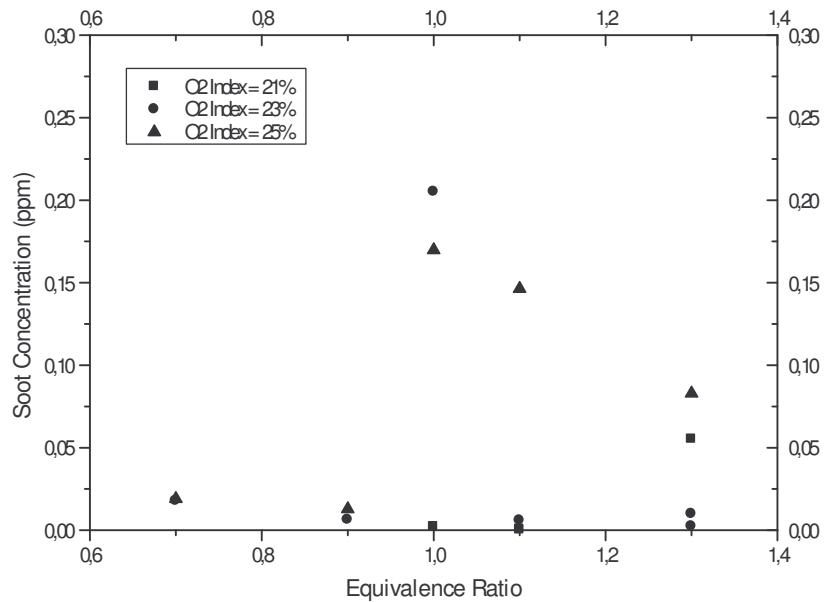


Figure 2: Soot concentration along combustion chamber.

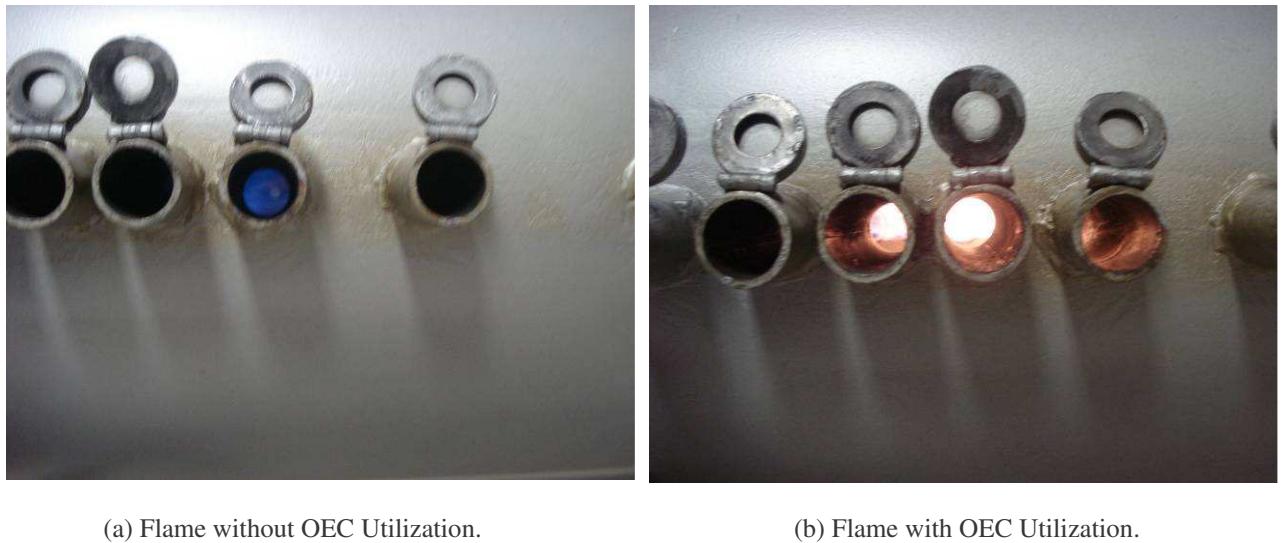


Figure 3: Visual Aspects of Flames with OEC.

Fig. 4 presents the  $\text{NO}_x$  formation at combustion chamber exit. There is a slight trend of  $\text{NO}_x$  reduction using the OEC. The OEC using also produces the tendency of  $\text{NO}_x$  concentration remains close the values that are found on the burning with plain air.

The OEC has a tendency to increase the flame temperature, and, consequently increasing the thermal  $\text{NO}_x$  formation. As a trend of slight reduction and stabilization close the values with plain air was found – in the majority tested conditions –, it can be explained by the increased of the soot formation using OEC. This trend of soot enhanced is illustrated in Fig. 2 and 3, which increases the potential for radiation heat transfer of the flame – soot increases the thermal radiation of flames –, decreasing its temperature. The thermal  $\text{NO}_x$  formation is proportional to the flame temperature. The flame temperature reduction produces the  $\text{NO}_x$  reduction. It is indicating because of the physical trend of  $\text{NO}_x$  reduction.

The temperature reduction can be indirectly seen through the temperature of exhaust gas at combustion chamber exit. In Fig. 5 the temperatures in question are identified. Temperature stabilization under the tested conditions was verified between 600-800K, which justifies the concentration of  $\text{NO}_x$  in a narrow band (120-160 ppm).

Even though OEC tends to increase the flame temperature, the temperature of the exhaust gas also tends to increase. In the investigation, the temperature of the exhaust gas remains close to the values that are found with burning with plain air, which confirms the influence of soot in the reduction of flame temperature – through the thermal radiation transfer – once again, resulting in  $\text{NO}_x$  reduction.

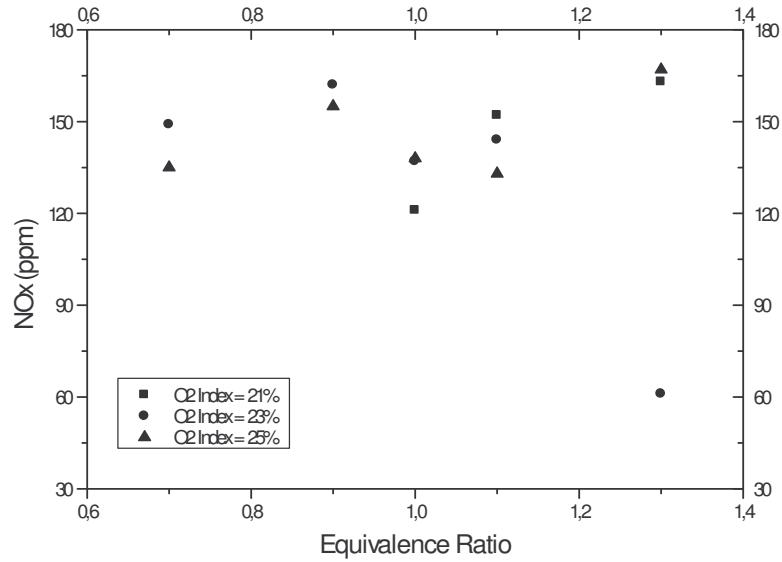


Figure 4:  $\text{NO}_x$  concentration at combustion chamber exit.

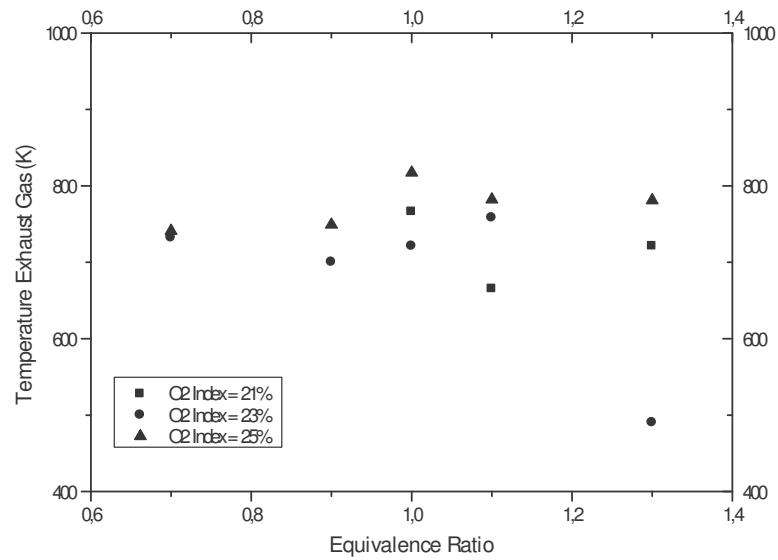


Figure 5: Temperature of exhaust gas at combustion chamber exit.

#### 4. CONCLUSIONS

In this present work was exploring the effect of the oxygen index in the oxidizer of the combustion on the soot and NO<sub>x</sub> concentration along the length of a natural gas diffusion confined flame. The levels of air enrichment that was applied were 2% and 4%, which can be applied in retrofit burners, where only small modifications in the existent equipment are required.

The results suggest that OEC utilization in natural gas confined flames produces an implementation of soot formation, and it reduces the NO<sub>x</sub> formation consequently. This can be a tool control to implement radiation heat transfer and also to NO<sub>x</sub> formation in confined burners.

#### REFERENCES

- Baukal Jr., C.E. "Oxygen-Enhanced Combustion", 1st ed. New York: CRC Press, 1998, 369p.
- Beltrame, A., Porsnev, P., Merchan-Merchan, W., Saveliev, A., Fridman, A., Kennedy, L.A., Petrova, O., Zhdanok, S., Amouri, F., Charon, O., 2001, "Soot and NO Formation in Methane–Oxygen Enriched Diffusion Flames", Combustion and Flame, v. 124, p. 295-310.
- Du, D.X., Axelbaum, R.L., Law, C.K., 1990, "The Influence of Carbon Dioxide and Oxygen as Additives on Soot Formation in Diffusion Flames", In: Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh : The Combustion Institute, Pittsburgh , p. 1501-1507.
- Ergut, A., Levendis, Y. A., Richter, H., Howard, J. B., Carlson, J., 2007, "The effect of equivalence ratio on the soot onset chemistry in one-dimensional, atmospheric-pressure, premixed ethylbenzene flames", Combustion and Flame, v. 151, p. 173-195.
- Ferrières, S. de, Bakali, A.E., Lefort, B., Montero, M., Pauwels, J.F., 2008, "Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and natural gas/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flames", Combustion and Flame, v. 154, p. 601-623.
- Glassman, I., 1987, "Combustion", 2nd ed. Orlando: Academic Press Inc., p. 360-385.
- Glassman, I. e Yaccarino, P., 1980, "The Effect of Oxygen Concentration on Sooting Diffusion Flames", Combustion Science and Technology, v. 24, p. 107-114.
- Goldstein Jr., L., Fassani, F.L., Santos, A.A.B., Ferrari, C.A., 2002, "Experimental Study of Secondary Air Diffusion Effects on Soot Concentration along a Partially Premixed Acetylene/Air Flame", Int. Comm. Heat Mass Transfer, v. 29, No. 2, p. 223-231.
- Gülder, O.L., 1995, "Effects of oxygen in methane, propane and n- butane diffusion flames", Combustion and Flame, v. 101, p. 302-310.
- Hwang, J.Y., Chung, S.H., Lee, W., 1998, "Effects of oxygen and propane addition on soot formation in counterflow ethylene flames and the role of C3 chemistry", Proc. Combust. Inst., v. 27, p. 1531-1538.
- Hwang S.S., Gore, J.P., 2002, "Characteristics of combustion and radiation heat transfer of an oxygen-enhanced flame burner", Proc Instn Mech Engrs, J Power and Energy, v. 216 Part A, p. 379-386.
- Hulst, H.C. "Light Scattering by Small Particles", New York: Dover Publications Inc., 1981.
- Hura, H.S., Glassman, L., 1988, "Soot formation in diffusion flames of fuel/oxygen mixtures", Proc. Combust. Inst., v. 22, p. 371-378.
- Iuliis, S., Barbini, M., Benecchi, S., Cignoli, F., Zizak, G., 1998, "Determination of the soot volume fraction in an ethylene diffusion flame by multiwavelength", Combustion and Flame, v. 115, p. 253-261.
- Kent, J.H., Bastin, S.J., 1984, "Parametric effects on sooting in turbulent acetylene", Combustion and Flame, v. 56, p. 29-42.
- Kumfer, B.M., Skeen, S.A. Chen, R., Axelbaum, R.L., 2006, "Measurement and analysis of soot inception limits of oxygen-enriched coflow flames", Combustion and Flame, v. 147, p. 233-242.
- Kumfer, B.M., Skeen, S.A., Axelbaum, R.L., 2008, "Soot inception limits in laminar diffusion flames with application to oxy-fuel combustion", Combustion and Flame, v. 154, p. 546-556.
- Lee, K.O., Megaridis, C.M., Zelepouga, S., Saveliev, A.V., Kennedy, L.A., Charon, O. e Amouri, F., 2000, "Soot Formation Effects of Laminar Coannular Nonpremixed Methane/Air Flames", Combustion and Flame, v. 121, p. 323-333.
- Lee, S.C., Tien, C.L., 1981, "Optical constants of soot in hydrocarbon flames", Proc. Combust. Inst., v. 18, p. 1159-1166.
- Leung, K.M., Lindstedt, R.P., 1991, "A simplified reaction mechanism for soot formation in non premixed flames", Combustion and Flame, v. 87, p. 289-305.
- Saito, K., Williams, F.A., Gordon, A.S., 1986, "Effects of oxygen on soot formation in methane diffusion flames", Combust. Sci. Technology, v. 47, p. 117-138.

- Turns, S.R., 1996, "An Introduction to Combustion - Concepts and Applications", 1st ed. Singapore: McGraw-Hill Int. Editions, 543p.
- Wang, L., Endrud, N. E., Turns, S.R., D'Agostini, M.D., Slavejkov, A. G., 2002, "A study of the influence of Oxygen Index on soot, radiation, and emission characteristics of turbulent jet flames", Combustion Science and Technology, v. 174(8), p. 45-72.
- Wang, L., Haworth, D.C., Turns, S.R., Modest, M.F., 2005, "Interactions Among Soot, Thermal Radiation, and NO<sub>x</sub> Emissions in Oxygen-Enriched Turbulent Nonpremixed Flames: A Computational Fluid Dynamics Modeling Study", Combustion and Flame, v. 141, p. 170-179.
- Wey, C., 1994, "Simultaneous measurements of soot formation and hydroxyl concentration in various oxidizer diffusion flames", Int. Soc. for Optical Engineering, v. 2122, p. 94-106.
- Zelepouga, S.A., Saveliev, A.V., Kennedy, L.A., Fridman, A.A., 2000, "Relative Effect of Acetylene and PAHs Addition on Soot Formation in Laminar Diffusion Flames of Methane with Oxygen and Oxygen-Enriched Air", Combustion and Flame, v. 122, p. 76-89.

#### **RESPONSIBILITY NOTICE**

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.



## ESTUDO EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO DE FULIGEM EM CHAMAS CONFINADAS DE ACETILENO COM O USO DA OEC

Alex Álisson B. Santos<sup>1</sup>, Ednildo A. Torres<sup>2</sup>, Pedro Afonso de P. Pereira<sup>3</sup>

<sup>1</sup> SENAI CIMATEC– Av. Orlando Gomes, 1845, Piatã, Salvador–BA–Brasil, \*alex.santos@cimatec.fieb.org.br

<sup>2</sup> Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CiEnAm) – Universidade Federal da Bahia/Escola Politécnica  
INCT-Energia e Ambiente – Prof. Aristides Novis,2 Federação Salvador- Brasil

<sup>3</sup> Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CiEnAm) – Universidade Federal da Bahia/Instituto de Química  
INCT-Energia e Ambiente – Rua Barão de Geremoabo, s/n, Campus Universitário de Ondina, Brasil

Área Temática: Energia

### RESUMO

*O conceito de eficiência ambiental em equipamentos está cada vez mais em evidência com os desdobramentos sobre o clima com o aquecimento global, e, dentre os equipamentos industriais, os queimadores possuem um dos maiores impactos nesta discussão por se tratar de um equipamento de combustão industrial. O desenvolvimento de queimadores mais eficientes ambientalmente, com a redução de emissões é imprescindível para o adequado uso de combustíveis fósseis durante a fase de transição entre esta fonte de energia fóssil para as energias alternativas, a qual pode durar mais de cinqüenta anos. O presente trabalho avalia experimentalmente a utilização da técnica da combustão enriquecida por oxigênio – OEC – e sua interação com a formação de fuligem, em chamas confinadas de acetileno – um dos possíveis precursores da fuligem –, tecnologia esta mais difundida na indústria siderúrgica, de vidros, entre outras. A literatura apresenta trabalhos em que a utilização da técnica de OEC – técnica que possui pontos importantes de melhoria da eficiência térmica da combustão – causa em certas condições o aumento da formação de fuligem. A fuligem como um meio participante importante na radiação térmica, pode, com a sua interação com a OEC, trazer o aumento de eficiência térmica nos queimadores, implementando a transferência de calor das chamas para as superfícies de aquecimento, diminuindo com isso o consumo de combustível, a temperatura de chama, e, por consequência, reduzindo a formação do NO<sub>x</sub> térmico. Foram utilizados baixos níveis de enriquecimento com oxigênio, o que permite pequenas alterações em equipamentos já existentes que utilizam o ar atmosférico como combustível. Esta tecnologia pode ser uma ferramenta importante para a adequação da indústria em geral, em especial a de petróleo e gás, ao desafio tecnológico dos impactos ambientais.*

**PALAVRAS CHAVE:** Fuligem, NO<sub>x</sub>, OEC, Oxigênio, Combustão Industrial.

### INTRODUÇÃO

A eficiência energética é um dos pontos fundamentais para a redução de gases estufas, emitidos dos processos de combustão industrial. Os queimadores industriais são, portanto, um dos principais equipamentos que devem ter a sua eficiência térmica aumentada a fim de diminuir o consumo de combustíveis, como também reduzir a emissão de

gases poluentes e de efeito estufa. Inúmeras técnicas são usadas para tal, como queima estagiada, queimadores com injeção de ar com *swirl*, recirculação de gases etc. Todavia, nem sempre a eficiência energética conseguida é suficiente para diminuir o consumo de combustíveis necessários para a realidade atual.

Há pouco mais de uma década, surgiu o processo de combustão enriquecida por oxigênio (OEC), em que o ar de combustão é enriquecido por oxigênio, sendo que, segundo Baukal [1], traz resultados interessantes, como o aumento de produtividade, eficiência térmica, menor volume de gases de exaustão, maior eficiência dos processos de transferência de calor e redução do consumo de combustível. Esta é uma técnica já difundida em processos que trabalham com altas temperaturas como siderurgias, cerâmicas e em incineradores de resíduos, todavia sem registros de utilização em plantas termoelétricas e na indústria de petróleo e gás.

O uso desta técnica associada à queimadores pode trazer uma maior formação de fuligem em certas regiões da chama [2], e, sendo a fuligem um meio participante importante na radiação térmica, pode com a sua interação devidamente controlada com a OEC, trazer o aumento de eficiência térmica nos queimadores, aumentando a transferência de calor das chamas para as superfícies de aquecimento através da radiação térmica.

Na literatura existem trabalhos que estudaram a emissão de radiação térmica e de fuligem em chamas abertas turbulentas difusas de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, variando as condições de operação desde a produção de convecção forçada no escoamento do ar até a condição de convecção livre [3].

A modelagem da formação de fuligem em chamas é uma difícil tarefa porque, sendo necessário contabilizar a interação entre a mistura de componentes causada pela turbulência, estrutura da chama, química da formação da fuligem e a radiação térmica [4].

Os efeitos da radiação transiente para a resolução da equação de entalpia total numa fração de mistura foram estudados [5]. Um simples, mas efetivo tratamento da radiação foi usado a partir de uma relação de estado da fração volumétrica da fuligem, baseada em dados experimentais. A taxa de dissipação da fração da mistura foi tratada como parâmetro. Uma única estrutura de chama foi observada, envolvendo um ponto de inflexão na temperatura quando analisada a partir da fração da mistura, próximo da camada de fuligem formada na chama, identificando a influência da fuligem na participação da transferência de calor na chama.

A formação da fuligem em chamas turbulentas pela interação de um modelo de formação [7] com o modelo de turbulência k- $\epsilon$  e um modelo de combustão laminar foi estudada [6]. Os efeitos da radiação foram computados assumindo que fração fixa da energia química gerada pela combustão é perdida na fronteira via radiação térmica. Resultados experimentais obtidos em chamas não pré-misturadas de propano foram próximos às previsões do modelo.

O efeito de atenuação do fluxo de calor por radiação causado pelo efeito barreira das partículas de fuligem, notadamente um meio dominante nos processos de absorção/emissão da radiação térmica foi avaliado [8]. Os autores avaliaram que os efeitos de condução e convecção na chama não podem ser negligenciados.

As patentes americanas nº 5.199.866 [9], nº 5.256.058 [10] e a de nº 5.346.390 [11] apresentam queimadores e métodos para a produção de chamas luminosas. Todas estas patentes utilizam a técnica de enriquecimento da combustão com O<sub>2</sub>. Tem sido encontrado que alguns queimadores possuem baixa luminosidade para altas taxas de combustão. Chamas com baixa luminosidade, não possuem transferência de calor por radiação eficiente e produzem altas temperaturas de chama, ocasionando alta emissão de NO<sub>x</sub>. As chamas cobertas nestas batentes estão limitadas a queimadores com formatos cilíndricos.

Já a patente americana nº 5.302.112 [12] apresenta o desenvolvimento de um queimador que opera com uma menor emissão de NO<sub>x</sub> e de particulado. O queimador opera com enriquecimento de O<sub>2</sub>. Através de arranjos escalonados de mistura entre combustível e oxidante, os autores afirmam ter conseguido o controle da luminosidade da chama – indicativo de radiação térmica – e por consequência, o queimador seria capaz de operar com altas ou baixas temperaturas de chama, dependendo da aplicação desejada. Isto indica mais um aspecto do controle da radiação participante da fuligem (radiação luminosa) numa chama, em uma aplicação de aquecimento, em que altas produtividades devem estar alinhadas a baixa emissão de poluentes.

Na patente americana nº 5.575.637 [13] foi apresentado o desenvolvimento de um queimador que usa ar enriquecido, em que, segundo o autor, aumentaria a transferência de calor por radiação em faixas do espectro visível, em chamas de gás natural ou em outros combustíveis gasosos, devido a grande participação da fuligem neste mecanismo de transferência de calor. Além de um melhor efeito de transferência de calor por radiação, os autores informaram uma redução da emissão de NO<sub>x</sub>, ocasionado pela redução da temperatura de chama decorrente da transferência de calor da chama. Os autores afirmaram que chamas luminosas e não luminosas (produzidas pela emissão de radiação por H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) produzem em torno de 15% e 6% da radiação no comprimento de onda entre 0,6 e

1,5 μm, respectivamente. Também seria importante notar que a radiação induzida pela fuligem não está limitada a faixa de 0,6-1,5 μm, como também em maiores comprimentos de onda.

A proposição de patente, já descrita anteriormente, de Slavejkov et al. [13] de um projeto de queimador que possibilita o aumento artificial da fuligem e em consequência a perda de calor por radiação da chama e a redução de emissão de NO<sub>x</sub> foi avaliada [14]. Para esta avaliação, os autores utilizaram o teor de 30% de O<sub>2</sub> no oxidante. Para esta condição, a avaliação numérica executada apresentou resultados que sugerem que a implementação da formação da fuligem pode ser uma ferramenta efetiva na estratégia de redução de NO<sub>x</sub> e maximização da transferência de calor.

Na literatura um estudo experimental em que foram analisadas as características da combustão e da radiação térmica em chamas de metano/ar e de metano/oxigênio, identificando o papel da fuligem na radiação foi implementado [15].

A influência da combustão enriquecida com O<sub>2</sub> (OEC) na formação da fuligem, radiação térmica e nas características de emissão de poluentes, em especial, especificamente de CO e NO<sub>x</sub>, em chamas turbulentas de propano, gás natural e eteno foi estudada [16]. A concentração de fuligem foi calculada a partir dos dados experimentais pela técnica de extinção da luz de laser (LLE) utilizada primeiramente com este objetivo por Kent e Bastin [16].

Um estudo computacional foi elaborado baseado na fluidodinâmica computacional (CFD) da interação entre fuligem, radiação térmica e emissão de NO<sub>x</sub> em chamas turbulentas difusas enriquecidas com O<sub>2</sub>, utilizando como combustível o propano [17]. Os autores fizeram um modelo estruturado da dinâmica da turbulência, acoplada ao mecanismo químico de formação da fuligem e de NO<sub>x</sub>, além do modelo de transferência de calor por radiação. Aqui vale ressaltar os modelos de formação de fuligem e de radiação utilizados no trabalho. O modelo seguido de formação da fuligem, avaliando desde o crescimento à oxidação desta, foi o de Wang e Frencklach [18], que associado à equação mestra de Smoluchowski de momentum, apresentada por Frencklach [19], forneceu a evolução da distribuição das partículas de fuligem, além de sua dinâmica.

O objetivo do estudo em questão visa avaliar a formação de fuligem em chamas confinadas, uma das principais características de queimadores industriais, com a utilização da OEC com baixos níveis de enriquecimento utilizando como combustível o acetileno, um dos principais precursores da fuligem.

## DISPOSITIVO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

O dispositivo experimental é mostrado na Fig. 1. A chama é gerada numa câmara de combustão, a qual consiste de um queimador com dois tubos concêntricos: um tubo central com 5mm de diâmetro, e um tubo externo com 100mm de diâmetro, e uma câmara com 1,35m de comprimento. Acetileno escoa através do tubo interno, enquanto o ar puro, ou ar enriquecido, escoa através da região anular entre os tubos externo e interno. As vazões de ar foram controladas através de rotâmetros. O ar puro e oxigênio foram pré-misturados antes da entrada na câmara de combustão para a produção do ar enriquecido.

A concentração de fuligem foi medida ao longo da chama na câmara usando a técnica de extinção da luz do laser. O sistema de laser foi montado numa mesa de translação horizontal automatizada. O laser utilizado foi de He-Ne, com um comprimento de onda de 632,8 nm. A potência do laser é de 3mW. A detecção da potência do laser após atenuação causada pelas partículas de fuligem na chama foi realizada por fotodetectores transformando o sinal em tensão elétrica que foi sendo registrado através de aquisição de dados. Foram usados filtros no comprimento de onda do laser para impedir a interferência da radiação da chama na leitura dos fotodetectores.

A concentração da fuligem dada em (ppm), foi calculada através da técnica de extinção da luz de laser, usando o limite de Rayleigh da teoria de espalhamento de Mie, sendo:

$$\phi = \frac{\lambda}{6\pi \operatorname{Im} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|} K_{abs} \quad (1)$$

onde,

$$K_{abs} = \frac{1}{L} \ln \left( \frac{I_o}{I_L} \right) \quad (2)$$

$\lambda$ , é o comprimento de onda do laser, L é o caminho ótico percorrido,  $I_o$  and  $I_L$  são as intensidades luminosas, antes e depois da passagem da chama, e m é o índice complexo da partícula de fuligem, adotado como  $m = 1.90-0.55i$ , segundo Lee and Tien [20], Hulst [21] and Iuliis et al. [22].



(a) Vista da Câmara de Combustão e dos Rotâmetros. (b) Vista do sistema de laser e pontos de medição de fuligem.

Fig. 1. Dispositivo Experimental.

Para examinar os efeitos do teor de oxigênio no ar de combustão, os testes foram realizados comparando os experimentos com 23 e 25% de O<sub>2</sub> – níveis de enriquecimento com O<sub>2</sub> de 2% e 4%, respectivamente – com os experimentos realizados com o ar puro (21% O<sub>2</sub>). Nos testes foram mantidos razões de equivalência ( $\phi$ ) entre 1,3 – 0,7. A vazão de acetileno foi mantida em 0,0003m<sup>3</sup>/s (18 L/min), estabelecido com 20°C e pressão atmosférica (101kPa). A tabela 1 sumariza as condições usadas nos testes.

Tabela 1. Condições testadas.

Teores de O <sub>2</sub>	$\phi$
21%, 23% e 25%	1,3
	1,1
	1,0
	0,9
	0,7

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão avaliados através de uma análise global da média dos valores de concentração de fuligem encontrados nos dez pontos de medição na câmara.

Na Fig. 2 é apresentada a concentração de fuligem para a queima de acetileno com os três teores e cinco razões de equivalência testadas.

Na condição de teor volumétrico de 21%, a concentração de fuligem é mais acentuada do que as condições com o enriquecimento com o O<sub>2</sub>. Há uma tendência de uma maior concentração de fuligem na condição de 25% em relação à condição de 23% na queima de acetileno. Para as condições de uso da OEC (23 e 25%), o aumento da

formação de fuligem decorre do aumento da produção de precursores da fuligem na zona de pirólise do acetileno com a presença do oxigênio. Com o aumento da concentração de precursores, a produção de fuligem é favorecida.

A expectativa era um aumento da formação da fuligem com a OEC em relação ao ar atmosférico. Esta inversão da expectativa possivelmente se deve a redução do oxigênio disponível na zona de oxidação da chama na condição de ar atmosférico, o que diminui a eficiência de oxidação dos aglomerados de fuligem formados, aumentando a concentração da fuligem no fim da câmara, como também pelo acúmulo de fuligem vaporizada (fumaça negra) no fim da câmara que também aumenta a concentração da fuligem nesta região – isto decorre da característica de tiragem dos gases na câmara – e, com isso, aumentando a média da concentração de fuligem de toda a chama. Esta condição é típica de combustíveis com uma maior tendência à formação da fuligem, como é o caso do acetileno. Esta tendência é verificada em todas as razões de equivalência. Já para as condições de 23 e 25%, a eficiência de oxidação é ampliada, reduzindo a média de concentração da fuligem. Então podemos inferir que o aumento da concentração da fuligem com o uso da OEC é verificado, todavia no início da câmara de combustão, sendo esta reduzida pela maior eficiência da oxidação no fim da câmara com a OEC.

Na Fig. 3 podemos verificar a intensa formação de fuligem em chamas confinadas de acetileno. O forte aspecto luminoso desta chama indica uma maior concentração de fuligem nestas chamas. Esta tendência é identificada em todas as razões de equivalência como também em todos os níveis de oxigênio testados.

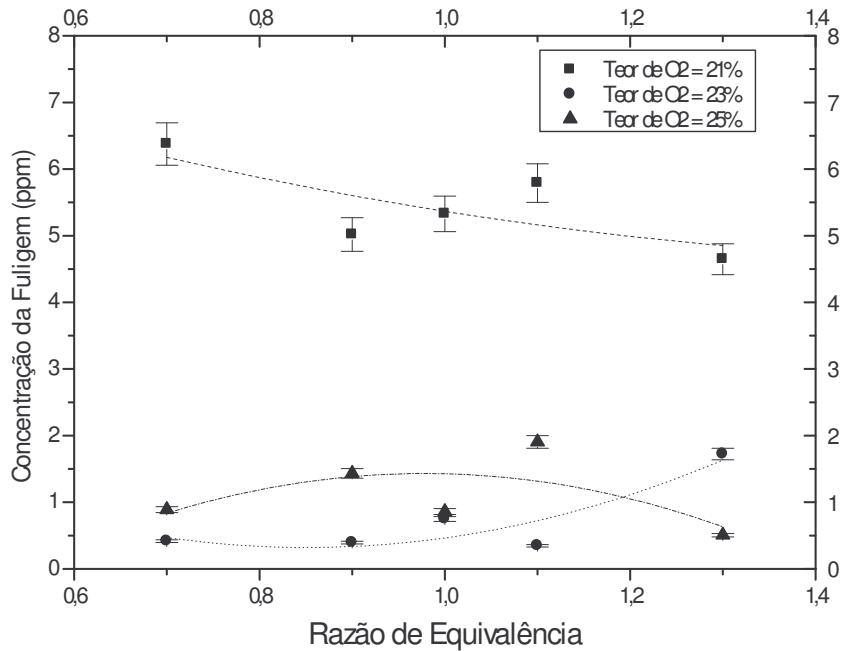


Fig. 2. Concentração de Fuligem na câmara na queima de acetileno.

Na tabela 2 são apresentados os valores de concentração de fuligem ao longo da câmara para a razão de equivalência de 0,7 nos três níveis de O<sub>2</sub> no ar de combustão, além da média destes valores. Na tabela 3 são apresentados os resultados para a razão de equivalência de 1,0. Podemos verificar que o uso da OEC permite um aumento da formação da fuligem no início da chama, com uma redução gradativa ao longo da chama. Se a expectativa é aumentar a fuligem na zona inicial da chama para melhor transferir calor por radiação, podemos inferir que com a OEC este objetivo é alcançado, já que a fuligem é um meio participante importante neste mecanismo, com uma maior formação nesta região de chama com a OEC, sem haver emissão de fuligem para a atmosfera, já que há uma redução gradativa de concentração ao longo da chama.

Tabela 2. Concentração de Fuligem para a Queima de Acetileno com  $\varphi = 0,7$ .

$\varphi = 0,7$	Concentração da Fuligem (ppm)											MÉDIA
Teor O <sub>2</sub>												
21%	7,549	4,0169	4,3219	3,3310	5,932	3,285	6,237	10,48	12,24			6,3770
23%		0,1346	0,6152	1,6333	0,952	0,266	0,029	0,033	0,055	0,055	0,4192	
25%	0,229	0,2059	0,5252	2,3317	1,758	1,349	0,033	0,600	0,302	0,302	0,7636	
PCC(mm)*	<b>167,5</b>	<b>217,48</b>	<b>257,48</b>	<b>297,48</b>	<b>347,48</b>	<b>417,48</b>	<b>537,48</b>	<b>657,48</b>	<b>777,48</b>	<b>997,48</b>		

\*Posição na Câmara de Combustão (mm)

Tabela 3. Concentração de Fuligem para a Queima de Acetileno com  $\varphi = 1,0$ .

$\varphi = 1,0$	Concentração da Fuligem (ppm)											MÉDIA
Teor O <sub>2</sub>												
21%	4,751	2,5676	2,3494	2,2593	2,634	2,525	8,568	8,568	10,20	12,11		5,6532
23%		0,0172	0,1081	0,9741	3,027	2,382	0,215	0,009	0,002	0,002	0,7485	
25%		0,0270	0,2242	1,5050	2,595	2,099	0,352	0,716	0,114	0,114	0,8607	
PCC(mm)*	<b>167,5</b>	<b>217,48</b>	<b>257,48</b>	<b>297,48</b>	<b>347,48</b>	<b>417,48</b>	<b>537,48</b>	<b>657,48</b>	<b>777,48</b>	<b>997,48</b>		

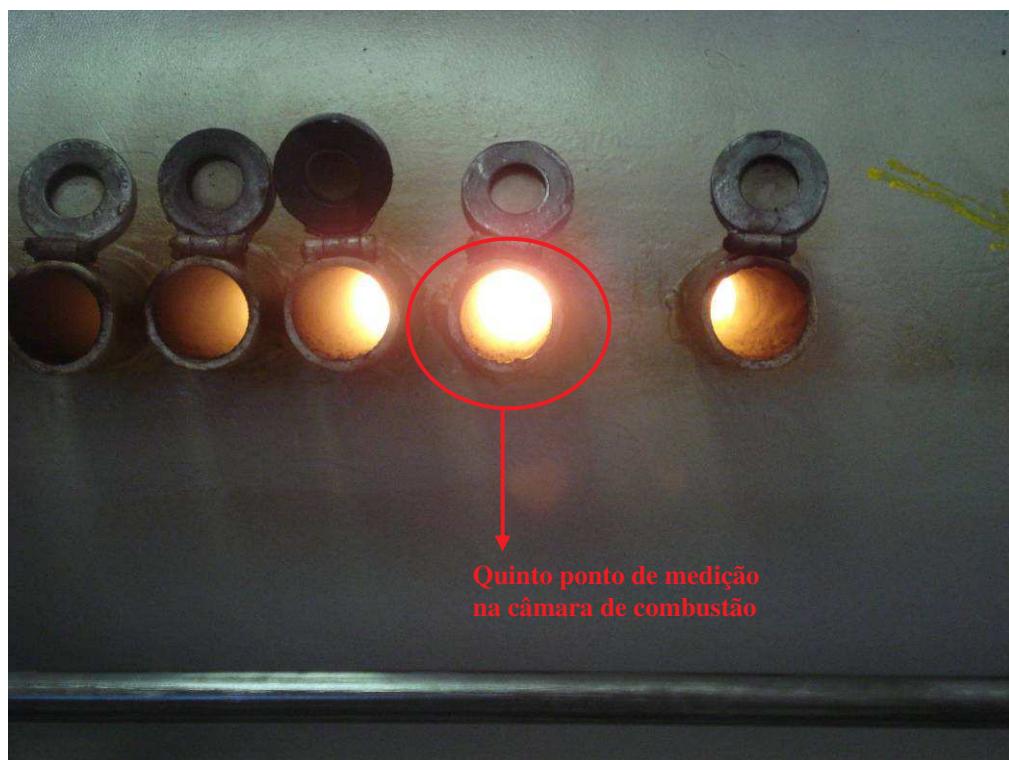


Fig. 3. Aspecto visual da chama de acetileno sendo queimado com ar atmosférico.

## CONCLUSÕES

O artigo apresenta um estudo experimental da influência da OEC com baixos níveis de enriquecimento na formação de fuligem em chamas confinadas de acetileno.

A partir dos resultados encontrados pode-se concluir que a utilização da OEC em chamas confinadas de acetileno trouxe um aumento da formação da fuligem, o que pode ser uma ferramenta de controle importante da radiação térmica, já que a fuligem é um meio participante importante na transferência de calor por radiação na chama.

Como resultado secundário, mais com a mesma importância, é a possibilidade de obter uma menor emissão de  $\text{NO}_x$  térmico em queimadores, como uma consequência acoplada da redução da temperatura de chama decorrente de uma maior transferência de calor por radiação pela chama. Também podemos inferir uma menor redução de particulado com a OEC já que a concentração da fuligem na saída da câmara é reduzida.

## REFERÊNCIAS

1. Baukal Jr., C.E. Oxygen-Enhanced Combustion. 1a ed. New York: CRC Press, 1998, 369p.
2. Santos, A.A.B., Goldstein Jr, L., Ferrari, C.A. Study of the Effect of Oxygen Enriched Air on the Formation of Soot in an Acetylene Diffusion Flame. In: 2nd National Congress of Mechanical Engineering, 2002, João Pessoa. João Pessoa: ABCM, 2002. CD-ROM.
3. Becker, H. A. e Liang, D. Total Emission of Soot and Thermal Radiation by Free Turbulent Diffusion Flames. Combustion and Flame, v. 44, p. 305-318, 1982.
4. Faeth, G. M., Gore, J. P., Chuech, S. G., and Jeng, S. M., Annu. Rev. Numerical Fluid Mech. Heat Trans., v. 2, p.1-38, 1989.
5. Gore, J. P., Jang, J. H., J. Heat Transfer, v, 114, p.234-242 , 1992.
6. Fairweather, M., Jones, W. P., Lindstedt, R. P., Combust. Flame, v. 89, p.45-63, 1992.
7. Leung, K. M., Lindstedt, R. P., Jones, W. P., Combust. Flame, v. 87, p.289-305, 1991.
8. Chen, S.L., Ma, H.K., Chen, D.Y. Radiation Blockage by the Interaction of Thermal Radiation with Conduction and Convection in the Combustion of Condensed Fuels. Int. Comm. Heat and Mass Transfer, v. 20, p. 145-157, 1993.
9. Joshi, M.L., Nabors, J.K., Slavejkov, A.G. Adjustable Momentum Self-Cooled Oxy/Fuel Burner for Heating in High Temperature Environments, U.S. Patent nº 5.199.866, 1993.
10. Slavejkov, A.G., Zurecki, Z., Joshi, M.L., Nabors, J.K. Method and Apparatus for Oxy-fuel Heating with Lowered NOx in High Temperature Corrosive Environments, U.S. Patent nº 5.256.058, 1993.
11. Slavejkov, A.G., Zurecki, Z., Joshi, M.L., Nabors, J.K. Method and Apparatus for Oxy-fuel Heating with Lowered NOx in High Temperature Corrosive Environments, U.S. Patent nº 5.346.390, 1994.
12. Nabors Jr, J.K., Andrews, W.C. Burner Apparatus and Method of Operation Thereof, U.S. Patent nº 5.302.112, 1994.
13. Slavejkov, A.G., Gosling, T.M., Knorr Jr, R.E.. Method and Device for Low NOx High Efficiency Heating in High Temperature furnaces, U.S. Patent nº 5.575.637, 1996.
14. Wang, L., Endrud, N.E., Turns, S.R., D'Agostini, M.D., Slavejkov, A.G.. A Study of the Influence of Oxygen Index on Soot, Radiation, and Emission Characteristics of Turbulent Jet Flames. Combustion Science and Technology, v.174, p. 45-72, 2002.
15. Hwang, S.S., Gore, J.P. Characteristics of Combustion and Radiation Heat Transfer of an Oxygen-Enhanced Flame Burner. J. Power and Energy, Part A, v. 216, p. 379-386, 2002.
16. Kent, J. H., Bastin, S. J. Parametric Effects on Sooting in Turbulent Acetylene Diffusion Flame, Combust. Flame, v. 56, p.29-42, 1984.
17. Wang, L., Haworth, D.C., Turns, S.R., Modest, M.F. Interactions Among Soot, Thermal Radiation, and NOx Emissions in Oxygen-Enriched Turbulent Nonpremixed Flames: A Computational Fluid Dynamics Modeling Study. Combustion and Flame, v. 141, p. 170-179, 2005.
18. Wang, H. Frenklach, M. Combust. Flame, v. 110, p. 173-221, 1997.
19. Frenklach, M. Chem. Eng. Sci. V. 57, p.2229-2239, 2002.
20. Lee, S.C., Tien, C.L. Optical constants of soot in hydrocarbon flames, Proc. Combust. Inst., v. 18, p. 1159-1166, 1981.
21. Hulst, H.C. Light Scattering by Small Particles. 1a ed. New York: Dover Publications Inc., 1981.
22. Iuliis, S., Barbini, M., Benecchi, S., Cignoli, F., Zizak, G. Determination of the soot volume fraction in an ethylene diffusion flame by multiwavelength, Combustion and Flame, v. 115, p. 253-261, 1998.

## NOMENCLATURA

$\varphi$	razão de equivalência (adimensional)
$\phi$	concentração da fuligem (ppm)
$\lambda$	comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ )
$K_{abs}$	coeficiente de absorção da partícula ( $\text{m}^{-1}$ )
$L$	caminho ótico percorrido (m)
$m$	índice complexo da partícula de fuligem (adimensional)
$I_o$	intensidade da luz antes da chama (V)
$I_L$	intensidade da luz depois da chama (V)
PPC	posição na câmara de combustão (mm)

## CRITICAL EVALUATION OF THE OXYGEN-ENHANCED COMBUSTION APPLICATIONS IN INDUSTRIAL HEATING SYSTEMS

**Alex Álisson Bandeira Santos, alex.santos@cimatec.fieb.org.br**  
SENAI Cimatec – Integrated Center of Manufacturing and Technology

**Ednildo Andrade Torres, ednildo@ufba.br**  
Laboratory of Energy and Gas, Department of Chemical Engineering, Federal University of Bahia  
CiEnAm - Integrated Center of Energy and Environment – Federal University of Bahia

**Abstract.** *Most industrial heating processes require substantial amounts of energy, which are commonly generated through combustion such as hydrocarbons fuels as natural gas or oil. Most combustion systems use air as the oxidant. These systems can be enhanced using an oxidant that contains a higher volume of oxygen than the one that is found in the air. This is known as oxygen-enhanced combustion. The methodology can bring benefits to the heat transfer, available heat, productivity, decreases the pollutant emission, increases the thermal efficiency as improvement of the ignition characteristics. Glass, metals and ceramic industries in the world already use this process. The present work brings a critical evaluation of the use of this technique, identifying important points, especially in the transfer of the heat and pollutant's emission, for application of this technique in the industry of petroleum and its chain, which oxygen enrichment is not used too much.*

**Keywords:** Oxygen-Enhanced Combustion, Oxygen Enrichment.

### 1. INTRODUCTION

The efficiency energetic control in industrial equipments was always a relevant subject in the industrial activity. Amongst them, the industrial burners present themselves as an equipment type of big significance, once this is used in many others, as boilers, gas turbines, ovens; amongst others.

Its utilization is distributed in many industries sectors, like in the fields of oil, gas, petrochemical, steel and automobile in special. Another important aspect is that the burn uses the process of combustion for the energy generation. According to Turns (1996), approximately 89% of the used energy in the United States was proceeding from sources of fuel combustion in 1989.

In the current situation of Brazil, which the production and the use of oil, natural gas and alcohol is in full expansion, the increase of the potentiality and the control of the industrial burners became an important point to the optimization and development of more efficient energetic equipment and with lesser impact to the ambient.

In this context, researches that were elaborated through projects with new methodologies and new processes of combustion control are well coming to the information promotion to the scientific community and for the technological development. Amongst these researches, the industrial application of the air combustion with oxygen enrichment appears in the last years (Oxygen Enhanced Combustion - OEC), with the recent technologies of oxygen production, it propitiated a bigger competitiveness of the oxygen utilization for applications in industrial combustion.

Baukal Jr. (1998) commented that the lowest levels of the enrichment- volumetric fractions of oxygen ( $O_2$ ) in the air of combustion below of 30% - are used in applications of retrofit normally, which only small modifications are necessary in the existing equipment and expressive benefits are gotten with the significant increase of the production tax in processes of heating with small levels of enrichment. In the majority of the cases, burners can operate successfully using air of combustion enriched with  $O_2$  up to 28%, without modifications in the equipment.

Also, Baukal Jr. (1998) informed that many industrial processes of heating can all be improved through the substitution of part or total air with oxygen of high pureness. Typical applications include heating of metals and fusing; fusing of glasses and calcification. In the report of the Gas Research Institute, the following applications had been identified as possible candidates to the OEC: processes that have high temperatures of exhausts, low thermal efficiency, because of the limitations of the heat transference typically, limitations in the income that can be benefited with the transference of additional heat, without adverse effect in the quality of the product and there are gases of exhaustion with particularities, with high emission of  $NO_x$ , and volume limitations of the exhaustion gases.

The present work presents the benefits and the potential problems of the enrichment use of the combustion with oxygen, making a critical evaluation of this use in heating processes, and its possible application in the industry of oil and its derivatives.

## 2. ENERGETIC ASPECTS IN THE OEC UTILIZATION

The enrichment methods used in industrial processes of the industries as the glass and ceramics sectors are presented by Baukal Jr, and it's divided in four basic processes: (1) through the addition of oxygen in the airflow admitted in the burner (enrichment air), (2) through the injection of  $O_2$  directly in the generated flame of the fuel with air ( $O_2$  Lancing), (3) substituting the air of combustion for pure oxygen (Oxy/Fuel) and (4) providing separately oxygen and air for the combustion, related to Air-Oxy/Fuel normally. The four methodologies are presented in Figure 1.

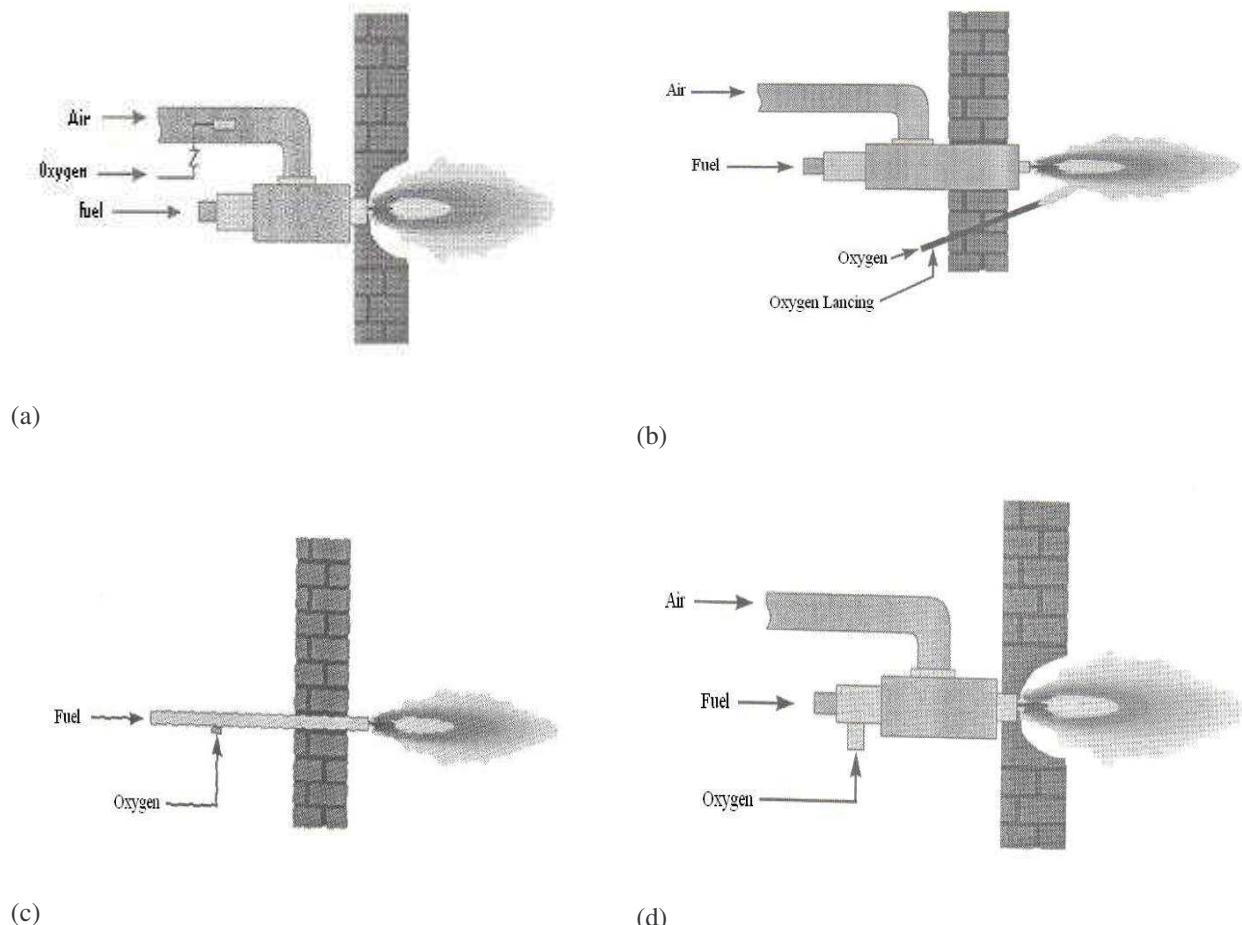


Figure 1: Enrichment Methodology with  $O_2$ ; (a) Air Enrichment; (b)  $O_2$  Lancing; (c) Oxy/Fuel; (d) Air-Oxy/Fuel  
(Source: Baukal Jr., 1998).

For the systems that operate with direct addition of oxygen in the airflow (enrichment air), and depending on the level of enrichment, the combustion equipment does not need to suffer significant alterations, the molar fraction is given in the following form:

$$\Omega = (O_2 \text{ fraction in volume in the oxidized}) / (\text{total volume of the oxidized}) \quad (1)$$

For bigger agreement, atmospheric air possess  $\Omega = 0.21$  or 21%. An airflow enriched with 10% of oxygen means that in this case  $\Omega$  possess a value of 0.31 or 31%.

In a preliminary analysis, the mechanism of airflow with oxygen enrichment presented in the figure 1 (a) is presented as the adaptable and simplest methodology to the existing systems of industrial combustion for the power generation (thermoelectric), for low levels of enrichment does not demand great structural changes to its implantation. However, new studies must be done to verify the interface of the implementation of the energy performance with the generated ambient impact with the implantation of the OEC in these systems.

Amongst the energy benefits of the OEC use, we can detach - as described by Baukal Jr - the productivity increase, improvement of the flame characteristics, lesser volume of the combustion gases, greater efficiency in the heat transfer, improvement on the product quality, reduction of the fuel consumption, raw material and the costs of new equipments or the possibility to increase the existing equipment production.

Referring to the increase of the productivity, the author commented that in heating processes, the thermal radiation is the way to transfer the dominant heat. The radiation depends on the absolute temperature of the fourth power order [ $Q = Q(T^4)$ ]. The greater temperatures, which are associated to the OEC, increase the radiation of the flame, increasing the heat transfer; it is implemented with the OEC through radiation and through the increase of the concentrations of  $CO_2$  and  $H_2O$  in special; they are participant gases in the transference of the heat through radiation - which produce greater taxes of raw material processing in the combustion chamber. Like that, more raw material can be processed in an existing system, or new systems will be lesser to reach the same production. Thus less energy will be necessary to produce the same amount of production.

The increase of the costs with the adoption of the OEC in combustion existing system is less usually, comparing to the capital costs used in the expansion of existing systems and acquisition of new equipments for the increase of the production.

Baukal, C.E. and Gebhart, B. (1997) studied the influence of the OEC in flames with natural gas. The thermal radiation was drastically implemented with the removal of the  $N_2$  of the oxidant.

With the use of oxygen in substitution to the air, more energy remains in the chamber for processing one determined load, in substitution to the loss of energy caused by the discarded enthalpy in the chimneys through the  $N_2$ , which only absorbs energy in the combustion. With the increase of the available heat in the chamber, the productivity is raised by having less loss of energy through the chimneys, and, minor fuel consumption will be obtained consequently.

On the economic aspect, the energy benefits bring reduction of costs with new equipments that were resulting from the greatest productivity of the equipments and from the improvement in the transference of the heat with the OEC. If the equipments are more efficient, these will be lesser and will demand fewer spaces, becoming more competitive in relation to the equipments with air as oxidant. The increase of the production of the existing equipment is caused by the productivity increase, already commented above.

Another important point is the reduction of the costs with raw material, since the utilization of the OEC reduces the speed of the gases draining for needing a lesser outflow of comparative oxidant to the systems with air. This allows minor drags of impurities, which can provide a lesser cost with cleanliness systems and laundering of raw material, reducing, therefore, the cost with raw material. Also another factor to be considered is starting from the greatest productivity of the systems with OEC, lesser amount of raw material will be necessary to get the specified end item, what reduces the cost with these materials.

Being all these energy aspects benefic, why not use this technology in the industry of oil and its derivatives? Does it involve the aspects of market price of the oxygen? Is there any concern with the increase of expenses in the implementation of changes for the use of this technology? Or, is it distrust because of the few information about potential problems that can occur in the systems of the sector simply? These questions need to be argued to evaluate the viability of the technology in the sector. This sector must be analyzing this technology for our implementation on burners that can bring economic and environmental savings.

Through what was displayed above, through the fact of the greater energy efficiency, the OEC must be faced through the industry of oil and other industrial segments, as an important technological implementation for the guarantee of the energy efficiency, diminishing the fuel consumption, and, with this, the technology becomes a factor to contribute to the reduction of emissions and global warming. The ambient aspects of the OEC are presented in the following.

### 3. ENVIRONMENTAL ASPECTS OF THE OEC UTILIZATION

One of the main points of the ambient benefit with the use of the OEC is the reduction of the exhaustion gases volume, since the enrichment with O<sub>2</sub> involves the nitrogen removal in the oxidant chain basically. Compared to the systems that use atmospheric air, the OEC will reduce the volume of inserted exhausts in the atmosphere significantly, depending on the oxygen fraction in the used oxidant. With the greatest availability of oxygen in the oxidant, it's going to have lesser fuel consumption; the combustion processes become more efficient and less pollutant consequently.

Baukal Jr. (1998) also presents aspects about the emission of pollutants that are presented in the following.

### 3.1. NO<sub>x</sub>

Baukal Jr. (1998) informs that the NO<sub>x</sub> refers to the nitrogen oxides. These generally include the monoxides of nitrogen also known as acid nitric, and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>). They can also include oxide nitrous (N<sub>2</sub>O), also known as gas of the laugh, as also, less common nitrogen and oxygen combinations, as N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In good part of the heating applications with high temperature, the majority of the NO<sub>x</sub>, which was found in the exhausts in the chimneys, is in the form of NO.

The NO is poisonous for the human beings and it can cause irritation in the eyes and skin, nausea, migraine and gradual loss of conscience. A long exposition to the NO can be fatal. Others negative effects caused by the NO<sub>x</sub> are summarized through its effect in the environment. One of these effects is the acid rain production, which aid in the destruction of trees, plants and plantations, besides causing damages in building. Another important effect, caused basically by the NO<sub>2</sub> is the production of the mist effect (smog), where photochemistry effects are caused in the atmosphere through the contact of the solar light with molecules of NO<sub>2</sub> and fuels not burnt. However, the same NO possess vital importance in the human being physiology. Recent researches point to the aid of the digestion and regulator of the sanguineous pressure to the action as messenger in the nervous system.

The use of the OEC produces contradictory effects in the formation of NO<sub>x</sub> (basically NO). There are two effects that compete in the production of the NO in the systems with OEC. As the concentration of O<sub>2</sub> increases in the chain of the oxidant, the temperature of the flame tends to increase, and this speeds up the formation of NO<sub>x</sub>, caused by the exponential dependence of the thermal NO<sub>x</sub> reactions with the temperature. However, in greater levels of enrichment (from about 70%), the concentration of N<sub>2</sub> diminishes drastically and the formation of NO<sub>x</sub> falls consequently.

The formation of NO<sub>x</sub> also can be affected by the project of burners. New researches must be implemented for a greatest agreement of the effect caused in the configurations of the burners in the NO<sub>x</sub> formation.

About this aspect, to have the real effect of the OEC influence on the formation of NO<sub>x</sub> in low levels of enrichment, it is necessary to connect the effect of the temperature increase to the heat transmission through radiation, once, as it's going to be described later, the formation of the soot is implemented in certain regions of the flame in most part of the cases, diminishing its temperature, and the emission of NO<sub>x</sub> consequently. For this, new information must be raised for the best agreement of this connecting process between the soot, thermal radiation and the formation of NO<sub>x</sub>.

### 5.2. CO

The formation of the CO with the OEC tends to be reduced with the increase of the grade in the volume of the oxygen in the oxidant. The OEC promotes a more complete burning of the fuel hindering the CO formation. The CO formation is connected to the formation of the NO through chemical effect. In reducing atmospheres, the CO formation is preferential in relation to the NO.

### 3.3. Volatile Organic Compounds (VOC)

The VOC are generally aliphatic molecules with small weight and aromatic hydrocarbons with alcohols, ketones, esters and aldehydes. Typical VOC includes benzene, acetaldehyde, and toluene. It is expected that the VOCs emissions diminish with the OEC, as resulted of the increase of the temperatures of the flame, the lesser dilution and increase of the residence time in the combustion chamber. The destruction and removal efficiency of the VOCs have increased with the OEC drastically. In burnt municipal of solid residues, the VOC emissions had diminished through the use of low levels of enrichment with O<sub>2</sub> in the air of combustion, as described for Strauss et al. (1988).

### 3.4. SO<sub>x</sub>

Sulphur oxides, usually related as  $\text{SO}_x$  possess great importance in the emissions of the industrial combustion systems. According to Baukal Jr. (1998), the use of the OEC has not brought changes in the emissions of  $\text{SO}_x$  normally. However, as seen previously, since the volume of exhaustion gases is reduced with the use of the OEC, the emission of  $\text{SO}_x$  will be lesser in comparison to the systems that use atmospheric air as oxidant.

### 3.5. $\text{CO}_2$

OEC can reduce the  $\text{CO}_2$  emissions significantly, because of the increase of the available energy efficiency, which guarantees the same amount of energy with lesser fuel consumption. According to Farrell et al. (1996), the substitution of burners with air, through oxy-fuel equipment in processes of metal casting, generated a reduction of 55% in the  $\text{CO}_2$  emission.

The reduction of the  $\text{CO}_2$  emission is an important aspect to have a base of the relation cost/ benefit of the OEC implantation. With the aspects of the greenhouse effect, this factor must be written up in the financial and social profits generated with this reduction. The industrial sector must include in its evaluation of financial return, the aspects of the greenhouses gases reduction ahead the benefits generated for the society. This aspect can be a relevant factor for the use of this technology in the oil industry and derivatives.

### 3.6. Soot

The soot is a solid particular material with carbonic structure produced in the combustion, some of them possess appreciable amount of hydrogen, beyond other elements and composites that can be gotten from the original structure of the fuel

As Glassman (1987), the characteristics of the solids produced in the combustion differ in function of their conditions of formation. One of the most important difference is when the particle was formed in homogeneous reaction in the vapor phase, or as deposit on a solid surface (superficial growth), which can be located inside or close to the reaction zone.

According to Smiths (1981), the formation mechanisms of the soot are given by the pyrolysis of the fuel or pyrolysis in the presence of an oxidant, nucleation, superficial growth, coagulation and agglomeration.

Ideally, the soot is desired in the beginning of the flame to implement the heat transfer through thermal radiation and to be destroyed in the end of the flame to not be emitted to the atmosphere.

Baukal Jr. (1998) informs that the use of the OEC generally reduces the emission of the comparative soot to the burners with air. However, new projects of oxy/fuel equipments still presenting soot emission. It shows that there is an opened field for the study of the OEC in the formation of the soot and its exploitation as an important factor for the implementation of the energy performance of the burners, from its paper in the thermal radiation. Brookes and Moss (1999) had confirmed the close relation between the taxes of the soot production and the loss of the flame heat through radiation, through the study of computational model of the production prediction of the soot and thermal radiation.

Some studies of the enrichment influence through oxygen of the combustion air in the soot formation are presented in the following.

Lee et al. (2000) studied the influence of the diffuse flames enrichment of methanol/air through the  $\text{O}_2$ . The  $\text{O}_2$  was injected in the airflow, enriching the air to 50 and 100% of  $\text{O}_2$  in volume conditions, considering the air with a mixture of  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$ . The authors verified the reduction of the soot production in the two conditions of the enrichment, being the 100% condition the one that stimulated greater reduction. Zelepouga et al. (2000) also verified the influence of the enrichment with  $\text{O}_2$  in the side of the air in diffuse laminar flames of methanol. On this time, the evaluation parameter was to the integrated radial concentration of the soot. The authors evidenced a reduction in the formation of the soot for volumetric grade of  $\text{O}_2$  in the air of 35, 50 and 100%. The authors had also evidenced that the soot concentration would be lesser for flames with greater grades of  $\text{O}_2$ , because of the lesser lengths of the flame, and the fewer times of residence that would be available to the growth of the particle of the soot

In some works the variation of the  $\text{O}_2$  grade in the side of the air was made in a such way that the  $\text{O}_2$  grades were lesser than the value, which was found in the atmospheric air. This was obtained, considering the air as a mixture of  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$ , which there was a greater volumetric proportion in favor to the  $\text{N}_2$ . These works are giving in the following.

Glassman and Yaccarino (1980) studied the influence of the variation in the O<sub>2</sub> concentration in the side of the oxidant in the trend to the formation of the soot in ethene flames. The O<sub>2</sub> used grades were found about 9 and 50% (molar fraction). The authors verified that the trend of the soot formation was the minimum for the grade around 24%. To grades that were lesser than 24%, the decrease of the O<sub>2</sub> grade would increase the trend of the soot formation, while for higher grades than 24%, the decrease would diminish the trend. These trends were explained through the competition between the fuel pyrolysis tax and the oxidant of the soot in the domain of the process.

Du et al. (1990) examined the effect of the O<sub>2</sub> concentration in the side of the oxidant on the formation of the soot in propane and ethene flames. The authors concluded that there was an increase of the soot concentration with the variation of the O<sub>2</sub> concentration between 15 and 21%, and this effect was done because of the increase of the temperature, which was occurred in this variation.

Goldstein et al. (2002) verified the influence of the O<sub>2</sub> grade in the side of the oxidant in a daily pay-mixed flame. The authors used the immersed flame in the atmospheric air, and it was involved through a N<sub>2</sub> shield. It was verified that with the barrier of N<sub>2</sub>, the soot formation in the flame was increased; fact that was explained through the lack of O<sub>2</sub>, which was available to intensify the oxidation process.

Beltrame et al. (2001) examined the influence of the enrichment air with oxygen in flames in the methane countercurrent. The authors verified that the grade increase of the oxygen in the oxidant increased the soot formation. The grade band of the oxygen in the oxidant, which was tested in the work, was from 21 to 100%.

Santos et al. (2002) studied the influence of the enrichment oxygen of the combustion air in diffuse acetylene flames. The results suggest that the use in set of the variation of the O<sub>2</sub> grade of the air speed can represent an useful tool to control the soot, once depending on the speed and the grade of O<sub>2</sub> used, the soot formation can be implemented or not. The levels of enrichment with O<sub>2</sub> used were from 2 to 4%.

Wang, L. et al. (2005) evidenced that there is an increase on the formation and oxidation of the soot with the OEC use, caused by the increase of the flame temperature basically. They also verified that the radiation caused by the soot modifies the structure of the flame; it diminishes its temperature and reduces the emission of NO<sub>x</sub> substantially, especially in the zone of the flame top.

Evaluating the described aspects, the formation control of the soot can be an important factor for a more rational implementation of the OEC. With this control, the transferred thermal radiation in heating processes can be monitored, and the formation of NO<sub>x</sub> controlled consequently. This aspect can be a factor in the use of the technology, and its peculiarities must be more searched.

#### **4. POTENCIAL PROBLEMS OF THE OEC UTILIZATION**

The potential problems of the OEC utilization are presented by Baukal Jr: damages in the heat-resistance, which were caused by the improper heat distribution; heating not uniform; instability in the flames; increase of the pollutants emission - the NO<sub>x</sub> in special - and increase of the noise; possibility to have backfire (flashback) in daily pay-mixture burners.

All these aspects must be weighed up, associating to the energy and ambient aspects to take the decision of the OEC technology implantation.

#### **5. CONCLUSIONS AND FUTURE PERSPECTIVIES**

The majority of the industrial combustion processes uses the atmospheric air as oxidant. However, many processes can be improved using a richer oxidant in the oxygen than the combustion air, which can be obtained injecting oxygen in the oxidant chain. This is the principle of the combustion enriched with the oxygen that can promote productivity increase, increase of the thermal efficiency, lesser volume of combustion gases, among others benefits.

According to Greco, C. (1999) the industries must become more and more competitive in some time, through the constant search for lesser costs and greater productivity, and the OEC is a weapon, which the companies should not ignore. Adding to these two factors, the possibility of the emissions reduction is evident; the OEC offers many profit possibilities and advantages.

Baukal, Jr. (1998) concludes that lesser O<sub>2</sub> costs, which are connected to the ambient and to the operation benefits of the OEC, make this an attractive technology.

Through what was displayed in this work, through the fact of the greater energy efficiency, the OEC must be faced through the industry of oil and other industrial segments, as an important technological implementation for the guarantee of the energy efficiency, diminishing the fuel consumption, and, with this, the technology becomes a factor to contribute to the reduction of emissions and global warming.

The energy and environmental aspects, and the potential problems must be analyzed for the implantation of this technology. Inside of this work, it was verified that the beneficial aspects can assist the industries that use heating processes to increase its energy efficiency and to improve its balance of emissions. These two aspects are already enough to initiate technician-economic feasibility studies for the use of the technology in the industries of oil and its derivatives, industries with great energy consumption and of great ambient impact in special, this last one when associated to the greenhouse effect specially.

Researches must be done yet with the OEC use about the performance improvement of the burners – especially in oil and derivatives industries –, about the processes of the heat transfer – basically for radiation heat process –, and about new technological applications of the processes effectiveness improvement.

## 6. REFERENCES

- Baukal Jr., C.E. "Oxygen-Enhanced Combustion", 1st ed. New York: CRC Press, 1998, 369p.
- Baukal, C.E., Gebhart, B., 1997, "Oxygen-Enhanced/Natural Gas Flame Radiation", Int. J. Heat Mass Transfer, v. 40, p. 2539-2547.
- Beltrame, A., Porsnev, P., Merchan-Merchan, W., Saveliev, A., Fridman, A., Kennedy, L.A., Petrova, O., Zhdanok, S., Amouri, F., Charon, O., 2001, "Soot and NO Formation in Methane–Oxygen Enriched Diffusion Flames", Combustion and Flame, v. 124, p. 295-310.
- Brookes, S.J., Moss, J.B., 1999, "Predictions of Soot and Thermal Radiation Properties in Confined Turbulent Jet Diffusion Flames", Combustion and Flame, v. 116, p. 486-503.
- Du, D.X., Axelbaum, R.L., Law, C.K., 1990, "The Influence of Carbon Dioxide and Oxygen as Additives on Soot Formation in Diffusion Flames", In: Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh : The Combustion Institute, Pittsburgh , p. 1501-1507.
- Farrell, L.M., Pavlack, T.T., Selines, R.J., Rich, L., 1996, "Environmental Benefits Available Through Oxyfuel Heating Burners", Steel Times, 224 (8), p. 259.
- Glassman, I., 1987, "Combustion", 2<sup>nd</sup> ed. Orlando: Academic Press Inc., p. 360-385.
- Glassman, I. e Yaccarino, P., 1980, "The Effect of Oxygen Concentration on Sooting Diffusion Flames", Combustion Science and Technology, v. 24, p. 107-114.
- Goldstein Jr., L., Fassani, F.L., Santos, A.A.B., Ferrari, C.A., 2002, "Experimental Study of Secondary Air Diffusion Effects on Soot Concentration along a Partially Premixed Acetylene/Air Flame", Int. Comm. Heat Mass Transfer, v. 29, No. 2, p. 223-231.
- Greco, C., 1999, "Enriquecendo o Ar com Oxigênio", Informativo C. Greco, Número 6 (ano II), p. 1. (in portuguese)
- Lee, K.O., Megaridis, C.M., Zelepouga, S., Saveliev, A.V., Kennedy, L.A., Charon, O. e Amouri, F., 2000, "Soot Formation Effects of Laminar Coannular Nonpremixed Methane/Air Flames", Combustion and Flame, v. 121, p. 323-333.
- Santos, A.A.B., Goldstein Jr, L., Ferrari, C.A., 2002, "Study of the Effect of Oxygen Enriched Air on the Formation of Soot in an Acetylene Diffusion Flame", In: 2nd National Congress of Mechanical Engineering, João Pessoa, ABCM, CD-ROM.
- Smith, O.I., 1981, "Fundamentals of Soot Formation in Flames with Application to Diesel Engine Particulate Emissions", Progress in Energy and Combustion Science, Great Britain, v. 7, p. 275-291.
- Strauss, W.S., Lukens, J.A., Young, F.K., Bingham, F.B., 1988, "Oxygen Enrichment of Combustion Air in a 360 TPD Mass Burn Refuse-Fired Waterwall Furnace", In: 13th National Waste Processing Conference, 1988, Philadelphia: National Waste Processing Conference, Philadelphia, p. 315.
- Turns, S.R., 1996, "An Introduction to Combustion - Concepts and Applications", 1st ed. Singapore: McGraw-Hill Int. Editions, 543p.
- Wang, L., Haworth, D.C., Turns, S.R., Modest, M.F., 2005, "Interactions Among Soot, Thermal Radiation, and NO<sub>x</sub> Emissions in Oxygen-Enriched Turbulent Nonpremixed Flames: A Computational Fluid Dynamics Modeling Study", Combustion and Flame, v. 141, p. 170-179.
- Zelepouga, S.A., Saveliev, A.V., Kennedy, L.A., Fridman, A.A., 2000, "Relative Effect of Acetylene and PAHs Addition on Soot Formation in Laminar Diffusion Flames of Methane with Oxygen and Oxygen-Enriched Air", Combustion and Flame, v. 122, p. 76-89.

## 7. RESPONSIBILITY NOTICE

The author(s) is (are) the only responsible for the printed material included in this paper.



8º Congreso Iberoamericano  
de Ingeniería Mecánica



90  
AÑOS

PONTIFICIA  
UNIVERSIDAD  
CATÓLICA  
DEL PERÚ

Federación  
Iberoamericana  
de Ingeniería  
Mecánica



## 8º CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Cusco, 23 a 25 de Outubro de 2007

### DESENVOLVIMENTO DE MODELO PRELIMINAR DA INTERAÇÃO ENTRE RADIAÇÃO TÉRMICA, FULIGEM E OEC

**SANTOS, Alex Álisson B.\*, TORRES, Ednildo A.º, PEREIRA, Pedro Afonso P.ºº**

\*Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC – Av. Orlando Gomes, 1845, Piatã, Salvador–BA–Brasil, ° Laboratório de Energia e Gás – Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CiEnAm) – Universidade Federal da Bahia (UFBA) – Rua Professor Aristides Novis, nº 2 – Escola Politécnica, 3º Andar - Federação, Salvador–BA–Brasil, °° Instituto de Química – Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CiEnAm) – Universidade Federal da Bahia (UFBA) – Rua Barão de Geremoabo, s/n, Campus Universitário de Ondina

\*alex.santos@cimatec.fieb.org.br

### RESUMO

O conceito de eficiência energética em equipamentos está cada vez mais em pauta com os desdobramentos do aquecimento global, e, dentre os equipamentos industriais, os queimadores possuem um dos maiores impactos nesta discussão por se tratar de um equipamento de combustão industrial. A procura de queimadores mais eficientes energeticamente é imprescindível para o adequado uso de combustíveis fósseis durante a fase de transição entre esta fonte de energia para as energias alternativas, a qual pode durar mais de cinqüenta anos. O presente trabalho apresenta a metodologia de desenvolvimento de um modelo preliminar para a avaliação da interação entre a fuligem produzida na queima de combustíveis, a radiação térmica, e, a combustão enriquecida com oxigênio (OEC). A literatura apresenta trabalhos em que a utilização da técnica de OEC – técnica que possui pontos importantes de melhoria da eficiência térmica da combustão – causa em certas condições o aumento da formação de fuligem. A fuligem como um meio participante importante na radiação térmica, pode com a sua interação devidamente controlada com a OEC, trazer o aumento de eficiência térmica nos queimadores, implementando a transferência de calor das chamas para as superfícies de aquecimento, diminuindo com isso, o consumo de combustível. Palavras-chaves: Fuligem, Radiação Térmica, OEC, Oxigênio.

### INTRODUÇÃO

A eficiência energética é um dos pontos fundamentais para a redução de gases estufas, emitidos dos processos de combustão industrial. Os queimadores industriais são, portanto, um dos principais equipamentos que devem ter a sua eficiência térmica implementada a fim de diminuir o consumo de combustíveis, como também reduzir a emissão de gases poluentes e estufas. Inúmeras técnicas são usadas para tal, como queima estagiada, queimadores com injecção de ar com swirl e recirculação de gases. Todavia, nem sempre a eficiência energética conseguida é suficiente para diminuir o consumo de combustíveis a níveis necessários na realidade atual.

Há cerca de uma década, surgiu o processo de combustão enriquecida por oxigênio (OEC), em que o ar de combustão é enriquecido por oxigênio, sendo que, segundo Baukal [1], traz resultados interessantes, como o aumento de produtividade, eficiência térmica, menor volume de gases de exaustão, maior eficiência dos processos de transferência de calor e redução do consumo de combustível. Esta é uma técnica já difundida em processos que

trabalham com altas temperaturas como siderurgias, cerâmicas e em incineradores de resíduos, todavia sem registros de utilização em plantas termoelétricas e na indústria de petróleo e gás.

O uso desta técnica associada a queimadores pode trazer uma maior formação de fuligem em certas regiões da chama [2], e, sendo a fuligem um meio participante importante na radiação térmica, pode com a sua interação devidamente controlada com a OEC, trazer o aumento de eficiência térmica nos queimadores, implementando a transferência de calor das chamas para as superfícies de aquecimento através da radiação térmica.

Na literatura existem trabalhos que estudaram a emissão de radiação térmica e de fuligem em chamas abertas turbulentas difusas de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, variando as condições de operação desde a produção de convecção forçada no escoamento do ar até a condição de convecção livre [3].

A modelagem da formação de fuligem em chamas é uma difícil tarefa porque, sendo necessário contabilizar a interação entre a mistura de componentes causada pela turbulência, estrutura da chama, química da formação da fuligem e a radiação térmica [4].

Os efeitos da radiação transiente para a resolução da equação de entalpia total numa fração de mistura foram estudados [5]. Um simples, mas efetivo tratamento da radiação foi usado a partir de uma relação de estado da fração volumétrica da fuligem, baseada em dados experimentais. A taxa de dissipaçao da fração da mistura foi tratada como parâmetro. Uma única estrutura de chama foi observada, envolvendo um ponto de inflexão na temperatura quando analisada a partir da fração da mistura, próximo da camada de fuligem formada na chama, identificando a influência da fuligem na participação da transferência de calor na chama.

A formação da fuligem em chamas turbulentas pela interação de um modelo de formação [7] com o modelo de turbulência k- $\epsilon$  e um modelo de combustão laminar foi estudada [6]. Os efeitos da radiação foram computados assumindo que fração fixa da energia química gerada pela combustão é perdida na fronteira via radiação térmica. Resultados experimentais obtidos em chamas não pré-misturadas de propano foram próximos às previsões do modelo.

O efeito de atenuação do fluxo de calor por radiação causado pelo efeito barreira das partículas de fuligem, notadamente um meio dominante nos processos de absorção/emissão da radiação térmica foi avaliado [8]. Os autores avaliaram que os efeitos de condução e convecção na chama não podem ser negligenciados.

As patentes americanas nº 5.199.866 [9], nº 5.256.058 [10] e a de nº 5.346.390 [11] apresentam queimadores e métodos para a produção de chamas luminosas. Todas estas patentes utilizam a técnica de enriquecimento da combustão com O<sub>2</sub>. Tem sido encontrado que alguns queimadores possuem baixa luminosidade para altas taxas de combustão. Chamas com baixa luminosidade, não possuem transferência de calor por radiação eficiente e produzem altas temperaturas de chama, ocasionando alta emissão de NO<sub>x</sub>. As chamas cobertas nestas batentes estão limitadas a queimadores com formatos cilíndricos.

Já a patente americana nº 5.302.112 [12] apresenta o desenvolvimento de um queimador que opera com uma menor emissão de NO<sub>x</sub> e de particulado. O queimador opera com enriquecimento de O<sub>2</sub>. Através de arranjos escalonados de mistura entre combustível e oxidante, os autores afirmam ter conseguido o controle da luminosidade da chama – indicativo de radiação térmica – e por consequência, o queimador seria capaz de operar com altas ou baixas temperaturas de chama, dependendo da aplicação desejada. Isto indica mais um aspecto do controle da radiação participante da fuligem (radiação luminosa) numa chama, em uma aplicação de aquecimento, em que altas produtividades devem estar alinhadas a baixa emissão de poluentes.

Na patente americana nº 5.575.637 [13] foi apresentado o desenvolvimento de um queimador que usa ar enriquecido, em que, segundo o autor, aumentaria a transferência de calor por radiação em faixas do espectro visível, em chamas de gás natural ou em outros combustíveis gasosos, devido a grande participação da fuligem neste mecanismo de transferência de calor. Além de um melhor efeito de transferência de calor por radiação, os autores informaram uma redução da emissão de NO<sub>x</sub>, ocasionado pela redução da temperatura de chama decorrente da transferência de calor da chama. Os autores afirmaram que chamas luminosas e não luminosas (produzidas pela emissão de radiação por H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) produzem em torno de 15% e 6% da radiação no comprimento de onda entre 0,6 e 1,5 μm, respectivamente. Também seria importante notar que a radiação induzida pela fuligem não está limitada a faixa de 0,6-1,5 μm, como também em maiores comprimentos de onda.

A proposição de patente, já descrita anteriormente, de Slavejkov et al. [13] de um projeto de queimador que possibilita o aumento artificial da fuligem e em consequência a perda de calor por radiação da chama e a redução de emissão de NO<sub>x</sub> foi avaliada [14]. Para esta avaliação, os autores utilizaram o teor de 30% de O<sub>2</sub> no oxidante. Para esta condição, a avaliação numérica executada apresentou resultados que sugerem que a implementação da formação da fuligem pode ser uma ferramenta efetiva na estratégia de redução de NO<sub>x</sub> e maximização da transferência de calor.

Na literatura um estudo experimental em que foram analisadas as características da combustão e da radiação térmica em chamas de metano/ar e de metano/oxigênio, identificando o papel da fuligem na radiação foi implementado [15].

A influência da combustão intensificada com O<sub>2</sub> (OEC) na formação da fuligem, radiação térmica e nas características de emissão de poluentes, em especial, especificamente de CO e NO<sub>x</sub>, em chamas turbulentas de propano,

gás natural e eteno foi estudada [16]. A concentração de fuligem foi calculada a partir dos dados experimentais pela técnica de extinção da luz de laser (LLE) utilizada primeiramente com este objetivo por Kent e Bastin [16].

Um estudo computacional foi elaborado baseado na fluidodinâmica computacional (CFD) da interação entre fuligem, radiação térmica e emissão de  $\text{NO}_x$  em chamas turbulentas difusas enriquecidas com  $\text{O}_2$ , utilizando como combustível o propano [17]. Os autores fizeram um modelo estruturado da dinâmica da turbulência, acoplada ao mecanismo químico de formação da fuligem e de  $\text{NO}_x$ , além do modelo de transferência de calor por radiação. Aqui vale ressaltar os modelos de formação de fuligem e de radiação utilizados no trabalho. O modelo seguido de formação da fuligem, avaliando desde o crescimento à oxidação desta, foi o de Wang e Frenklach [18], que associado à equação mestra de Smoluchowski de momentum, apresentada por Frenklach [19], forneceu a evolução da distribuição das partículas de fuligem, além de sua dinâmica.

O objetivo do estudo é apresentar uma metodologia e um modelo preliminar de avaliação da interação entre a radiação térmica, a formação da fuligem oriunda da queima do combustível e a OEC. Esta metodologia servirá de base inicial para o desenvolvimento de uma simulação numérica para a avaliação desta interação, que será associada posteriormente à formação de poluentes como o  $\text{NO}_x$  e materiais particulados, provenientes do processo de queima.

## **DEFINIÇÃO DO PROBLEMA E DO MODELO PROPOSTO PARA A ANÁLISE**

Conforme citado anteriormente, o problema consiste na criação de uma metodologia para avaliar a interação entre a radiação térmica, fuligem e a OEC. Pelos estudos anteriores, a OEC produz um aumento da formação da fuligem em certas regiões da chama, o que, como meio participante da radiação, pode aumentar a transferência de calor da chama para superfícies a serem aquecidas.

Para a avaliação adequada desta interação, devem ser definidos modelos de formação da fuligem, da influência da OEC, e, da radiação térmica além, da definição das equações e métodos de resolução da equação de transferência de calor (RTE). Estes pontos são apresentados a seguir.

### **Modelo de Formação da Fuligem**

O modelo da formação da fuligem é necessário para identificar em cada posição da chama qual será a fração volumétrica da fuligem ( $f_v$ ).

Apresenta-se promissor, o modelo apresentado por Appel et al. [20], que baseia-se na formação da partícula núcleo da fuligem através da formação dos primeiros hidrocarbonetos poli aromáticos (HPA), a partir do acetileno, benzeno e pireno. A partir disso é desenvolvido o parâmetro  $\alpha$  que indica a superfície reativa disponível para o crescimento superficial das partículas de fuligem.

Todavia, para o entendimento e execução do modelo, será necessário um maior entendimento da inter-relação entre o parâmetro  $\alpha$  e a fração volumétrica de fuligem ( $f_v$ ).

### **Fator de correção para o uso de OEC**

O fator de correção para o uso da OEC será levantado a partir de relações de estado determinadas a partir de dados experimentais levantados em dissertação de mestrado [21]. Este fator de correção é necessário, já que não existe modelo existente para a formação da fuligem com a OEC [17]. Portanto o modelo de avaliação de interação será semi-empírico.

Este foi avaliado para baixos níveis de enriquecimento do ar com  $\text{O}_2$ , sendo determinada para níveis de 23 e 25% de teor volumétrico de  $\text{O}_2$ .

O fator de relação será determinado entre a comparação da relação de estado para 21% e para a determinada para os níveis de 23 e 25%.

As relações são funções da fração volumétrica da fuligem ( $f_v$ ) e a posição axial da chama (L). A seguir estas relações são apresentadas:

Relação de Estado para o Ar Atmosférico (21%  $\text{O}_2$ ):

$$f_v(\text{ppm})_{21\%} = -8 \times 10^{-6} L^3 + 0,0016 L^2 - 0,1129 L + 5,0938 \quad (1)$$

Já a relação para a OEC, em baixos níveis de enriquecimento é dada por:

$$f_v(\text{ppm})_{BN-OEC} = -2 \times 10^{-5} L^3 + 0,0047 L^2 - 0,2816 L + 7,281 \quad (2)$$

O fator de correção para o uso da OEC, para cada posição da chama, será dado por:

$$F(OEC) = \frac{f_v(\text{ppm})_{BN-OEC}}{f_v(\text{ppm})_{21\%}} \quad (3)$$

O mesmo será multiplicado aos valores determinados para  $f_v$  em cada posição da chama, simulando a fração volumétrica da fuligem com a OEC.

### Modelo da Radiação Térmica

Para a definição do modelo de radiação térmica em decorrência da fuligem, serão identificadas na chama duas regiões; a primeira será considerada como a zona de formação da fuligem (Zona 1), com pequenas partículas, enquanto a segunda será considerada como uma zona com a formação de aglomerados de partículas de fuligem (Zona 2) e a ocorrência da oxidação destes aglomerados.

Zona 1: Zona de Formação da Fuligem.

Hipóteses:

- Partículas pequenas e esféricas;
- Partículas seguem a condição de espalhamento de Rayleigh;
- Fuligem como um corpo cinza;
- Partículas possuem tamanho de até 80 nm.

Formulações:

Será identificado o coeficiente de absorção médio da partícula da fuligem para a resolução da equação de transferência de calor (RTE).

O coeficiente a ser utilizado no modelo para esta região será o coeficiente médio de Planck, definido por:

$$\kappa_P = \beta_P = 3,83 f_v C_0 \frac{T}{C_2} \quad (4)$$

sendo,

$$C_0 = \frac{36\pi n k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2 k^2} \quad \text{e} \quad C_2 = 1,4388 \text{ cmK} \quad (5)$$

Zona 2: Zona de Aglomerados/ Oxidação da Fuligem.

Hipóteses:

- Partículas núcleos dos aglomerados pequenas e esféricas;
- Partículas seguem a condição de espalhamento de Rayleigh;
- Fuligem como um corpo cinza;
- Aglomerados com 100 partículas de fuligem com diâmetro unitário de 50 nm [22].

Formulações:

Por haver espalhamento da radiação por conta dos aglomerados, serão usados os coeficientes espetrais de absorção e o de extinção para a resolução da RTE.

### Equações de Resolução da RTE

Zona 1:

$$\nabla \cdot q = \kappa_p (4\sigma T^4 - \int_{4\pi} Id\Omega) = \kappa_p (4\sigma T^4 - G) \quad (6)$$

Zona 2:

$$\frac{\partial I_\eta}{\partial s} = s \nabla \hat{I}_\eta = \kappa_\eta \hat{I}_{b\eta} - \beta_\eta \hat{I}_\eta + \frac{\sigma_{s\eta}}{4\pi} \int_{4\pi} \hat{I}_\eta \hat{\phi}_\eta(s_i, s) d\Omega_i \quad (7)$$

Para a zona 2, sendo uma análise espectral, será necessária uma avaliação espectral numérica, a qual demandará de alguns métodos conceituados para a resolução da RTE. A seguir, são indicados alguns dos métodos mais indicados (a partir da constatação em revisão bibliográfica) para a resolução:

- Método de Monte Carlo.
- Modelo FSK [22] ou,
- Modelo WSGG [22].

### Faixa do Espectro para a Análise

Conforme a revisão bibliográfica indica que a fuligem emite radiação térmica na faixa do visível e do infravermelho. Segundo a revisão, na faixa do visível e infravermelho a emissão é dada entre 0,6-1,45  $\mu\text{m}$  segundo Hwang e Gore [15], e, entre 0,6-1,5  $\mu\text{m}$  segundo Slavejkov *et al.* [13]. Também Modest [22], indica que a fuligem na chama possui interface na transferência de calor também na faixa de 3  $\mu\text{m}$ . Então a faixa a ser avaliada no modelo será de 0,6-3  $\mu\text{m}$ .

Todos estes itens propostos servirão em conjunto de modelo preliminar para a implementação da simulação numérica para a avaliação do problema físico a ser analisado, o da interação da radiação térmica, formação de fuligem, e da OEC. Este estudo faz parte de um trabalho desenvolvido pelo CiEnAm – Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, da Universidade Federal da Bahia, a fim de desenvolver queimadores com maior desempenho energético e ambiental, ou, seja, com menor consumo de energia e menor emissão de poluentes e gases estufas.

## CONCLUSÕES

O artigo apresenta a metodologia para a definição de um modelo preliminar da interação entre radiação térmica, fuligem e a OEC. Através do que foi apresentado, podemos concluir que alguns pontos devem ser trabalhados para a definição do adequado modelo para se iniciar a simulação numérica e a avaliação dos resultados. Posteriormente estes resultados serão validados com os resultados experimentais. Sendo assim podemos destacar os seguintes pontos de melhoria:

- Melhor entendimento do modelo de formação da fuligem de Appel et al. (2000);
- Melhor entendimento dos métodos de resolução espectral, e, definir o mais adequado para a resolução do problema;
- Refinar as correlações para a definição do fator de OEC;
- Avaliar a interface da turbulência no modelo, caso o regime a ser trabalho possua turbulência.

## REFERÊNCIAS

1. Baukal Jr., C.E. Oxygen-Enhanced Combustion. 1a ed. New York: CRC Press, 1998, 369p.
2. Santos, A.A.B., Goldstein Jr, L., Ferrari, C.A. Study of the Effect of Oxygen Enriched Air on the Formation of Soot in an Acetylene Diffusion Flame. In: 2nd National Congress of Mechanical Engineering, 2002, João Pessoa. João Pessoa: ABCM, 2002. CD-ROM.
3. Becker, H. A. e Liang, D. Total Emission of Soot and Thermal Radiation by Free Turbulent Diffusion Flames. Combustion and Flame, v. 44, p. 305-318, 1982.
4. Faeth, G. M., Gore, J. P., Chuech, S. G., and Jeng, S. M., Annu. Rev. Numerical Fluid Mech. Heat Trans., v. 2, p.1-38, 1989.
5. Gore, J. P., Jang, J. H., J. Heat Transfer, v, 114, p.234-242 , 1992.
6. Fairweather, M., Jones, W. P., Lindstedt, R. P., Combust. Flame, v. 89, p.45-63, 1992.
7. Leung, K. M., Lindstedt, R. P., Jones, W. P., Combust. Flame, v. 87, p.289-305, 1991.
8. Chen, S.L., Ma, H.K., Chen, D.Y. Radiation Blockage by the Interaction of Thermal Radiation with Conduction and Convection in the Combustion of Condensed Fuels. Int. Comm. Heat and Mass Transfer, v. 20, p. 145-157, 1993.
9. Joshi, M.L., Nabors, J.K., Slavejkov, A.G. Adjustable Momentum Self-Cooled Oxy/Fuel Burner for Heating in High Temperature Environments, U.S. Patent nº 5.199.866, 1993.
10. Slavejkov, A.G., Zurecki, Z., Joshi, M.L., Nabors, J.K. Method and Apparatus for Oxy-fuel Heating with Lowered NO<sub>x</sub> in High Temperature Corrosive Environments, U.S. Patent nº 5.256.058, 1993.
11. Slavejkov, A.G., Zurecki, Z., Joshi, M.L., Nabors, J.K. Method and Apparatus for Oxy-fuel Heating with Lowered NO<sub>x</sub> in High Temperature Corrosive Environments, U.S. Patent nº 5.346.390, 1994.
12. Nabors Jr, J.K., Andrews, W.C. Burner Apparatus and Method of Operation Thereof, U.S. Patent nº 5.302.112, 1994.
13. Slavejkov, A.G., Gosling, T.M., Knorr Jr, R.E.. Method and Device for Low NO<sub>x</sub> High Efficiency Heating in High Temperature furnaces, U.S. Patent nº 5.575.637, 1996.
14. Wang, L., Endrud, N.E., Turns, S.R., D'Agostini, M.D., Slavejkov, A.G.. A Study of the Influence of Oxygen Index on Soot, Radiation, and Emission Characteristics of Turbulent Jet Flames. Combustion Science and Technology, v.174, p. 45-72, 2002.
15. Hwang, S.S., Gore, J.P. Characteristics of Combustion and Radiation Heat Transfer of an Oxygen-Enhanced Flame Burner. J. Power and Energy, Part A, v. 216, p. 379-386, 2002.
16. Kent, J. H., Bastin, S. J. Parametric Effects on Sooting in Turbulent Acetylene Diffusion Flame, Combust. Flame, v. 56, p.29-42, 1984.
17. Wang, L., Haworth, D.C., Turns, S.R., Modest, M.F. Interactions Among Soot, Thermal Radiation, and NO<sub>x</sub> Emissions in Oxygen-Enriched Turbulent Nonpremixed Flames: A Computational Fluid Dynamics Modeling Study. Combustion and Flame, v. 141, p. 170-179, 2005.
18. Wang, H. Frenklach, M. Combust. Flame, v. 110, p. 173-221, 1997.
19. Frenklach, M. Chem. Eng. Sci. V. 57, p.2229-2239, 2002.
20. Appel, J., Bockhorn, H. Frenklach, M. Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C<sub>2</sub> Hydrocarbons. Combustion and Flame, v. 121, p. 122-136, 2000.
21. Santos, A.A.B., Influência do Teor de O<sub>2</sub> e da Velocidade do Ar na Formação da Fuligem em Chamas Difusas de Acetileno com Escoamento Anular Paralelo do Oxidante, Campinas: Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2001.

22. Modest, M.F. Radiative Heat Transfer. 2a ed. New York: Academic Press, 2003, 822p.

## NOMENCLATURA

$f_v$	concentração da fuligem (ppm)
$L$	posição axial da chama (adimensional)
$\kappa_P$	coeficiente médio de Planck ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\kappa_\eta$	coeficiente de absorção espectral ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\beta_P$	coeficiente de extinção de Planck ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\beta_\eta$	coeficiente de extinção espectral ( $\text{cm}^{-1}$ )
$C_0$	constante de radiação (adimensional)
$C_2$	segunda constante de Planck ( $\text{cmK}$ )
$n$	parte real do coeficiente complexo de refração da partícula (adimensional)
$k$	parte imaginária do coeficiente complexo de refração da partícula (adimensional)
$q$	fluxo de calor radiante ( $\text{kW/m}^2$ )
$T$	temperatura (K)
$\sigma$	constante de Stefan-Boltzmann ( $\text{W/m}^2\text{K}^4$ )
$\sigma_{s\eta}$	coeficiente de espalhamento espectral ( $\text{cm}^{-1}$ )
$I$	fluxo de radiação incidente ( $\text{kW/m}^2$ )
$I_\eta$	fluxo de radiação incidente espectral ( $\text{kW/m}^2$ )
$I_{b\eta}$	intensidade radiação corpo negro ( $\text{kW/m}^2$ )
$G$	irradiação espectral ( $\text{kW/m}^2$ )
$s$	direção estudada
$\phi_\eta$	ângulo sólido da incidência da radiação espalhada de outra direção para a direção estudada

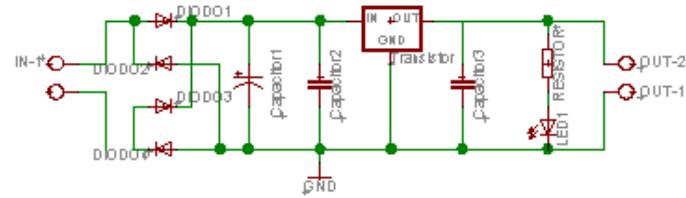
## Apêndice IV

### Projetos das Placas Eletrônicas

Durante a tese foram desenvolvidas algumas placas eletrônicas para o funcionamento e automação dos processos de instrumentação utilizados nesta pesquisa, sendo:

- Placa eletrônica da fonte de alimentação da bomba de água de resfriamento do radiômetro;
- Placa eletrônica dos fotodetectores;
- Placa eletrônica de inversão do sentido do giro do motor;
- Placa eletrônica da fonte de alimentação dos fotodetectores;
- Placa eletrônica da IHM (Interface Homem Máquina).

A seguir são apresentados os diagramas construtivos destas placas.



CiEnAn - UFBA

TITLE: Placa Eletrônica da Fonte da Bomba de  
Água de Resfriamento do Radiômetro

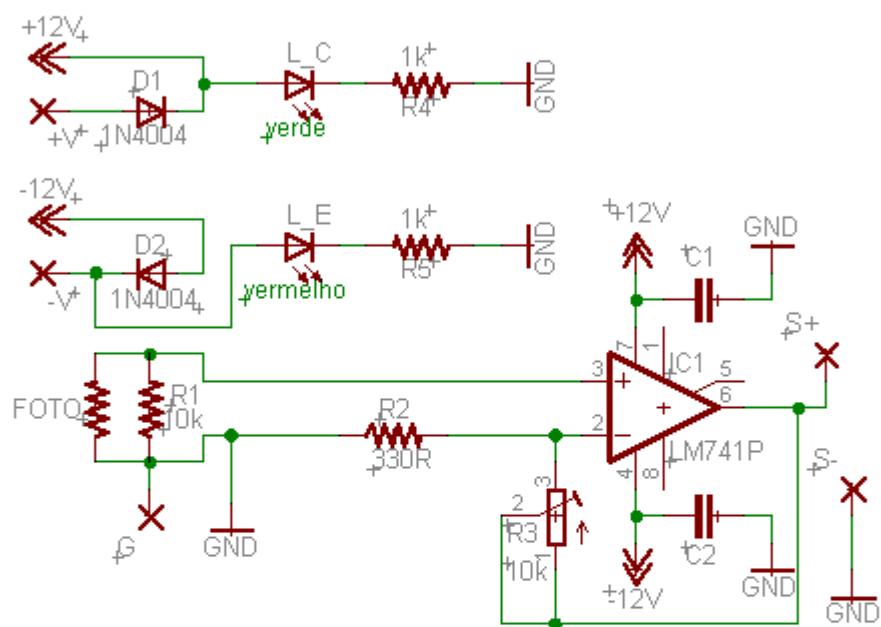
Document Number: 1/5

REV:  
1

Date: 05/08/2008

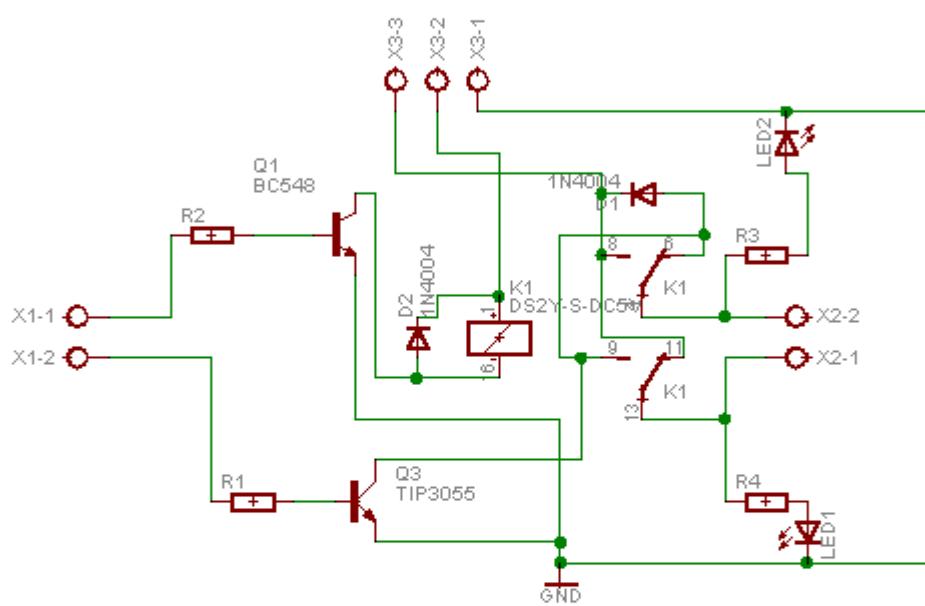
Sheet: 1/1

Figura III.1: Placa eletrônica da fonte de alimentação da bomba de água de resfriamento do radiômetro.



CiEnAm - UFBA	
TITLE: Placa Eletrônica dos Fotodetectores	
Document Number: 2/5	REV: 1
Date: 05/08/2008	Sheet: 1/1

Figura III.2: Placa eletrônica dos fotodetectores.



CiEnAn - UFBA

**TITLE: Placa Eletrônica de Inversão do Sentido de Giro do Motor**

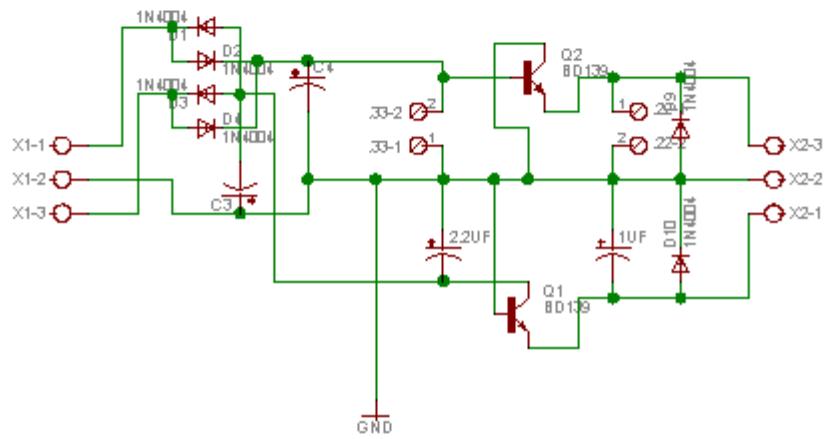
Document Number: 3/5

REV:  
1

Date: 05/08/2008

Sheet: 1/1

Figura III.3: Placa eletrônica de inversão do sentido do giro do motor.



CiEnAm - UFBA

TITLE: Placa Eletrônica da Fonte de Alimentação dos Fotodetectores

Document Number: 4/5

REV: 1

Date: 05/08/2008

Sheet: 1/1

Figura III.4: Placa eletrônica da fonte de alimentação dos fotodetectores.

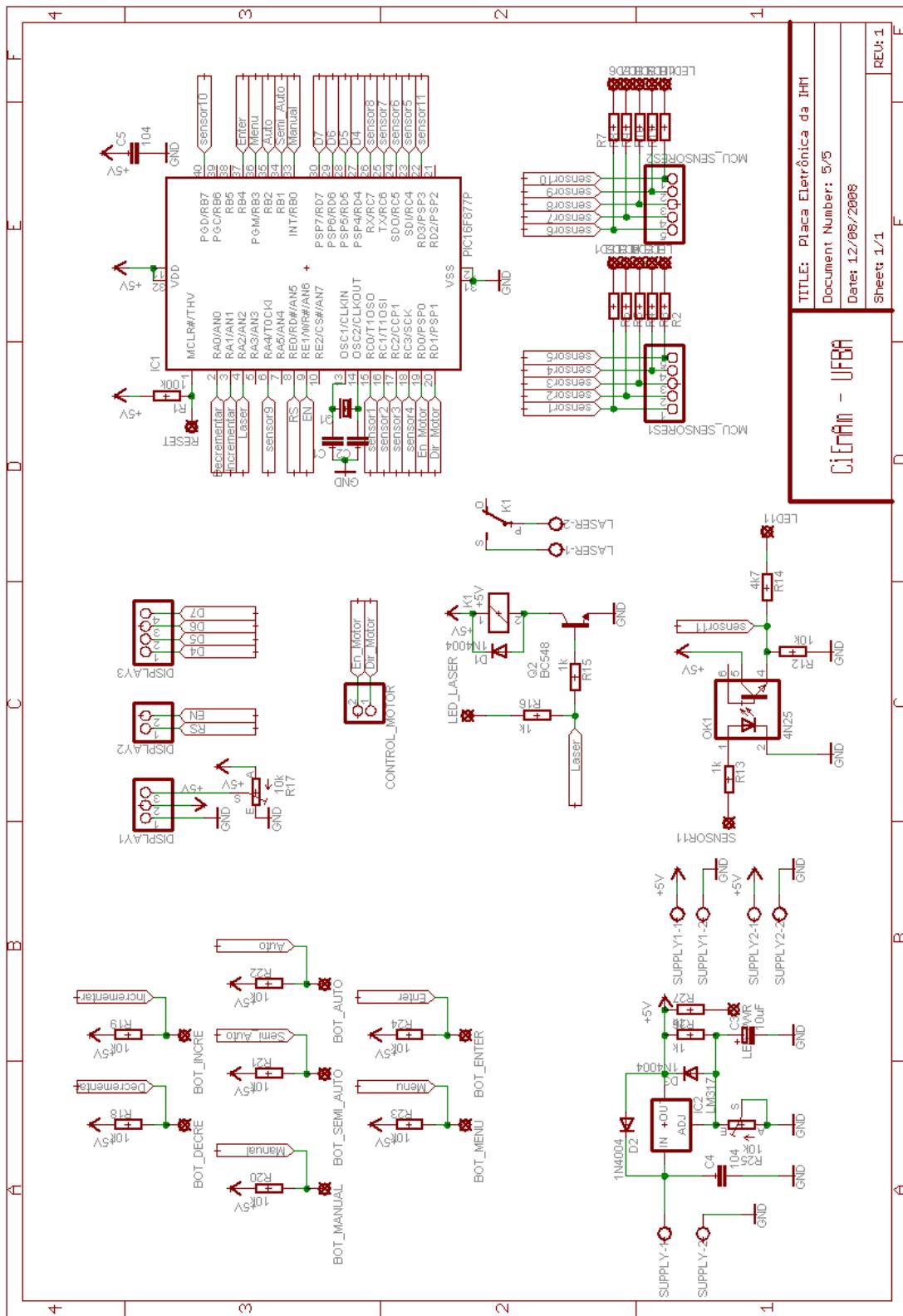


Figura III.5: Placa eletrônica da IHM (Interface Homem Máquina).