

SÉRGIO LEITE LOPES

**CONTRIBUIÇÃO À MODELAGEM, SIMULAÇÃO, IMPLANTAÇÃO E  
CONTROLE INTELIGENTE DE SISTEMAS DE COMBUSTÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Elétrica, na área de concentração em Automação.

Orientador: Prof. Dr. Edson de Paula Ferreira

VITÓRIA  
2006

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

L864c      Lopes, Sérgio Leite, 1961-  
            Contribuição à modelagem, simulação, implantação e controle  
            inteligente de sistemas de combustão / Sérgio Leite Lopes. – 2006.  
            165 f. : il.

Orientador: Edson de Paula Ferreira.

Co-Orientador: Ailson Rosetti de Almeida.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro  
Tecnológico.

1. Combustão. 2. Cinética química. 3. Fornos – Automação. 4.  
Combustão - Controle automático. 5. Sistemas inteligentes de controle.  
6. Engenharia de combustão. I. Ferreira, Edson de Paula. II. Almeida ,  
Ailson Rosetti de. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro  
Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621.3

---

**SÉRGIO LEITE LOPES**

**CONTRIBUIÇÃO A MODELAGEM, SIMULAÇÃO,  
IMPLANTAÇÃO E CONTROLE INTELIGENTE DE SISTEMAS  
DE COMBUSTÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Elétrica – Automação.

Aprovada em 19/12/2006.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Edson de Paula Ferreira**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientador**

---

**Prof. Dr. Ailson Rosetti de Almeida**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Co-orientador**

---

**Prof. Dr. Evandro Ottoni Teatini Salles**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dr. Paulo Faria Santos Amaral**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Profa. Dra. Jussara Farias Fardin**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior**  
**Universidade Estadual Paulista (UNESP)**

*Dedico ao meu pai, Geraldo Corrêa Lopes, minha mãe, Marilde Leite Lopes e ao meu tio materno, Evandro Leite, pela oportunidade de freqüentar boas escolas e pela orientação moral que me proporcionaram.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Na execução de um projeto experimental sou grato a todos que estiveram ao meu lado e uma lista seria longa e incompleta, contudo há aqueles que foram além atuando intensamente de forma emocional e assim por ordem quase alfabética, agradeço a Kátia Miranda Coradini, Ailson Rosetti de Almeida, Edson de Paula Ferreira, Érico Pireda, João Andrade de Carvalho Jr, Marcus Vinicius Sarkis Martins, Roberto Novaes Hering, Tsutomu Morimoto e aos meus amigos do vôo livre.*

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	14
<b>1.1. Combustão</b>	16
<b>1.2. Sistemas de Combustão Pulsante</b>	17
1.2.1. Histórico	18
1.2.2. Combustores Tipo Tubo de Rijke	19
1.2.3. Transferência de Calor	21
1.2.4. Estado da Arte da Combustão Pulsante	21
<b>1.3. Sistemas de Combustão Convencional</b>	23
1.3.1. Estado da Arte da Combustão Convencional	23
<b>2. AUTOMAÇÃO DE FORNOS</b>	27
<b>2.1. Fornos Pulsantes</b>	27
2.1.1. Forno Pulsante Auto-Excitado	28
2.1.2. Forno Pulsante com Excitação Externa	28
2.1.2.1. Alto-Falante no Meio do Tubo	28
2.1.2.2. Alto-Falante na Extremidade Próx. ao Desacoplamento Acústico	30
2.1.2.3. Alto-Falante Longitudinal	30
2.1.2.4. Potência do Alto-Falante	32
2.1.2.5. Amplitude e Frequência	33
2.1.3. Conclusão	34
<b>2.2. Fornos Convencionais</b>	34
2.2.1. Problemas Típicos de Controle em Combustão Convencional	35
2.2.1.1. Eficiência Energética	35
2.2.1.1.1. Controle Com Sensores de Gás	36
2.2.1.1.2. Controle Sem Sensores de Gás	36
2.2.1.2. Controle de Temperatura	37
2.2.1.3. Controle Específico dos Produtos de Comb. Sem Sensores de Gás	37
<b>3. ESTUDO DE QUEIMA PULSANTE E CONVENCIONAL</b>	38
<b>3.1. Queima Pulsante</b>	39
3.1.1. Fornalha de Secador de Café	39
3.1.1.1. Descrição do Problema	39
3.1.1.2. Montagem da Fornalha	40
3.1.1.3. Resultados	41
3.1.2. Trocador de Calor para Secagem de Café	41
3.1.2.1. Descrição do Problema	42
3.1.2.2. Montagem	42
3.1.2.3. Verificação da Alteração do Coeficiente de Convecção	45
3.1.2.3.1. Vazão do Ar de Secagem com Secador Vazio	46
3.1.2.3.2. Vazão do Ar de Secagem com Secador Cheio	46
3.1.2.3.3. Vazão do Ar de Exaustão	47
3.1.2.3.4. Quantidade de Calor Transferido no Processo de Secagem	48
3.1.2.4. Resultados	49
3.1.2.4.1. Calor Transferido no Processo de Secagem Sem Pulsação	49
3.1.2.4.2. Calor Transferido na Presença de Pulsação	49
3.1.3. Forno para Secagem Térmica de Lodo	50
3.1.3.1. Descrição do Problema	51

3.1.3.1.1. Secador de Lodo da ETE	51
3.1.3.1.2. Esquema de Funcionamento da ETE/UFES	52
3.1.3.2. Montagem Forno Tipo Tubo de Rijke	53
3.1.3.3. Resultados	58
3.2. Estudo Queima Convencional	62
3.2.1. Caldeira de Vapores Amoniacais da Arcelor - CST	62
3.2.1.1. Descrição do Problema	63
3.2.1.1.1. Parâmetros Operacionais de Projeto da Unidade	65
3.2.1.2. Controle da Razão Ar/Combustível	66
3.2.1.3. Aproximação Neural do Modelo	67
3.2.1.3.1. Estrutura da Rede	68
3.2.1.3.2. Rede Neural Proposta 1	70
3.2.1.3.3. Rede Neural Proposta 2	75
3.2.1.4. Resultados	78
4. ASPECTOS TECNOLÓGICOS DOS FORNOS PULSANTES	79
4.1. Modelo Matemático da Câmara de Ressonância	79
4.1.1. Condição de Pressão nas Bordas	85
4.2. Aspectos Construtivos de Fornos Pulsantes	88
4.2.1. Aquisição de Dados	88
4.2.2. Atuação	91
4.2.3. Localização de Sensores e Atuadores	91
4.2.4. Calibração	94
5. MODELO MATEMÁTICO DO FORNO CONVENCIONAL	95
5.1. Modelo Térmico	95
5.2. Modelo Cinético	96
5.2.1. Princípios da Cinética Química	96
5.2.2. Construção do Modelo Matemático	99
5.2.3. Aplicação do Modelo	101
5.2.4. Resultados	102
5.3. Modelo Matemático com Redutor de Passos	103
5.3.1. Simulações	107
5.3.2. Sugestões	109
6. CONCLUSÕES	110
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
ANEXOS:	
I - Equações Cinéticas Utilizadas no Modelo de Combustão da Caldeira de Vapores Amoniacais	118
II - Equações Diferenciais Obtidas a Partir das Equações Cinéticas	128
III - Fontes de Amônia e Gases em Fornos de Coque	137
IV - Sonda Lâmbda	139
V - Conceitos de Acústica	141
VI - Poluentes Contidos em Produtos de Combustão	151
VII – Simulações Realizadas para Combustão Convencional da Caldeira de Vapores Amoniacais	155

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Condições necessárias para uma combustão eficiente	16
Figura 1.2 - Processo de combustão	24
Figura 1.3 - Esquema de forno com injeção secundária de ar (ar secundário)	25
Figura 1.4 - Simulação do processo de combustão	25
Figura 2.1 - Configuração com alto-falante no meio do duto	29
Figura 2.2 - Propagação da onda sonora	29
Figura 2.3 - Combustor pulsante tipo tubo de Rijike com alto-falante na extremidade	30
Figura 2.4 - Alto-falante longitudinal – tomada de pressão e temperatura	31
Figura 2.5 - Ondas estacionárias	32
Figura 2.6 - Controle de forno convencional	35
Figura 3.1 - Esquema de forno pulsante para secagem de café	40
Figura 3.1 - Forno pulsante horizontal para secagem de café - vista lateral	40
Figuras 3.3 e 3.4 - Adaptação para pulsar a fornalha	42
Figuras 3.5 e 3.6 - Oscilação acústica. Na ressonância há aumento da amplitude e a onda assume o formato de senóide (Figura direita)	42
Figura 3.7 - Medida de velocidade de fluxo com um tubo Pitot	44
Figura 3.8 - Medida de temperatura com termopar tipo k	44
Figura 3.9 - Local de medidas: 1. temperatura da fornalha 2. vazão e temperatura do ar de expansão	44
Figura 3.10 - Medida da temperatura e vazão do ar de secagem	45
Figura 3.11 - ETE/UFES	52
Figura 3.12 - Fluxograma de tratamento da ETE/UFES	53
Figura 3.13 - Montagem do sistema de secagem de lodo com forno pulsante	54
Figura 3.14 - Reservatório de lodo	54
Figura 3.15 - Carregamento com lodo	55
Figura 3.16 - Sistema carregado	55
Figura 3.17 - Sistema de atuação e aquisição de dados	56
Figura 3.18 - Detalhe do alto-falante, ventilador e fornecimento de GLP	57
Figura 3.19 - Esquema de forno pulsante e sistema de desaguamento/secagem do lodo	57
Figura 3.20 - Esquema do tubo de Rijike	58
Figura 3.21 - Ondas de pressão medidas pelos sensores P1 e P2	60
Figuras 3.22, 3.23 e 3.24 - Derretimento da tela de secagem de lodo em tempo recorde na presença de pulsações	61
Figura 3.25 - Forno funcionando em fotografia com “flash”	61
Figura 3.26 - Forno na mesma situação em fotografia tirada sem “flash”	61
Figura 3.27 - Caldeira de combustão de vapores amoniacais	64
Figura 3.28 - Sistema de combustão de vapor de amônia	65
Figura 3.29 - Esquema do modo neural	68
Figura 3.30 - Esquema de dados de entrada e saída do módulo	71
Figura 3.31 - Rede neural para simulação de equação cinética	72
Figura 3.32 - Simulação da integração numérica	74
Figura 3.33 - Simulação através da rede neural	74
Figura 3.34 - Campo de variação de temperatura	76
Figura 4.1 - Esquema upwind	81
Figura 4.2 - Diferença entre linhas de fluxo de entrada e saída	84
Figura 4.3 - Comprimento aparente do duto depende da velocidade do fluxo	86
Figura 4.4 - Sensor de velocidade com emissor (vermelho) e receptor (azul) de ultra-som usado para medir vazão GLP	90
Figura 4.5 - Sensor de velocidade do ar de combustão com emissor e receptor de ultra-som piezoelétrico	90
Figura 4.6 - Alto-falante no meio do duto	92
Figura 4.7 - Alto-falante afastado	92

Figura 4.8 - Configuração final de forno pulsante com sensores de pressão, temperatura, ventilador e alto-falante posicionados	93
Figura 4.9 - Placa para filtragem e amplificação de sinais provenientes dos sensores de temperatura, pressão e ultra-som, incluindo gerador de onda senoidal para alto-falante	93
Figura 4.10 - Controle manual dos ensaios	94
Figura 5.1 - Perfil térmico longitudinal do forno incluindo caldeira	95
Figura 5.2 - Aproximação numérica adotada	104
Figuras 5.3 e 5.4 - Simulação com parâmetros reais de operação	106/107
Figura 5.5 - Simulação de combustão de vapores amoniacais	108
Figura 6.1 - Roteiro sucinto para automação de sistemas de combustão	112
Figura IV.1 - Curva de tensão da sonda Lâmbda.	140
Figura V.1 - Esquema da formação da escala em decibels	145
Figura V.2 - Exemplos de Níveis de Intensidade Sonora (NIS)	147
Figura V.3 - Alguns exemplos de intensidade sonora	148
Figura V.4 - Níveis de ruído em ambientes	149
Figura V.5 - Timbre: forma de onda da vibração sonora	150
Figura VII.1 - Simulação da combustão vapor amoniacal com zero Nm <sup>3</sup> /h de COG	156
Figura VII.2 - Simulação da combustão vapor amoniacal com 100 Nm <sup>3</sup> /h de COG	157
Figura VII.3 - Simulação da combustão vapor amoniacal com 200 Nm <sup>3</sup> /h de COG	157
Figura VII.4 - Simulação da combustão vapor amoniacal com 300 Nm <sup>3</sup> /h de COG	158
Figura VII.5 – Comport. do SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> na simulação com zero Nm <sup>3</sup> /h de COG	159
Figura VII.6 - Comportamento do SO <sub>3</sub> na simulação com zero Nm <sup>3</sup> /h de COG	159
Figura VII.7 – Comport. do SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> na simulação com 100 Nm <sup>3</sup> /h de COG	160
Figura VII.8 - Comportamento do SO <sub>3</sub> na simulação com zero Nm <sup>3</sup> /h de COG	160
Figura VII.9 – Comport. do SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> na simulação com 200 Nm <sup>3</sup> /h de COG.	161
Figura VII.10 - Comportamento do SO <sub>3</sub> na simulação com 200 Nm <sup>3</sup> /h de COG	161
Figura VII.11 – Comport. do SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> na simulação com 300 Nm <sup>3</sup> /h de COG.	162
Figura VII.12 - Comportamento do SO <sub>3</sub> na simulação com zero Nm <sup>3</sup> /h de COG	162
Figura VII.13 – Comport. do NO e NO <sub>2</sub> na simulação com zero Nm <sup>3</sup> /h de COG	163
Figura VII.14 – Comport. do NO e NO <sub>2</sub> na simulação com 100 Nm <sup>3</sup> /h de COG	164
Figura VII.15 – Comport. do NO e NO <sub>2</sub> na simulação com 200 Nm <sup>3</sup> /h de COG	164
Figura VII.16 – Comport. do NO e NO <sub>2</sub> na simulação com 300 Nm <sup>3</sup> /h de COG	165

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação combustão convencional com pulsante	18
Tabela 2 - Comparação frequência de ressonância medida com teórica	59
Tabela 3 - Temperatura de chama adiabática (k)	96

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	18	
Equação 2	34	
Equação 3		35
Equação 4	39	
Equação 5	45	
Equação 6	48	
Equação 7	69	
Equação 8	69	
Equação 9	69	
Equação 10		80
Equação 11		81
Equação 12		82
Equação 13		82
Equação 14		84
Equação 15		85
Equação 16		91
Equação 17		102
Equação 18		102

## RESUMO

A energia gerada por processos de combustão desempenha importante papel no cenário energético mundial e assim será por décadas. O impacto ambiental das emissões provocadas pela queima aliado ao crescente custo dos combustíveis justificam projetos que visam desenvolver novas técnicas para o controle destes processos conseqüentemente de suas emissões assim como da eficiência energética.

Neste trabalho investigamos a utilização de técnicas de instrumentação, atuação e controle inteligente no projeto e operação de processos de combustão pulsante e convencional aplicados a protótipos e unidades industriais.

Os resultados indicam que o uso de instrumentação e atuadores de baixo custo em fornos pulsantes é possível desde que o projeto seja rigidamente integrado com estudos de fluidos e sua interação com sensores e atuadores. No campo da combustão convencional, mostramos que a técnica de redes neurais permite redução significativa no tempo de processamento necessário para simulação da equações químicas responsáveis pela queima mostrando ser uma ferramenta viável para controle de emissões e de eficiência energética.

**Palavras-chave:** combustão, combustão pulsante, controle da combustão.

## ABSTRACT

The energy from combustion process performs an important role on World energy scenario and should be like that for a long time. The ambient impact due to burn emissions joined to the rising fuel cost, justify new technological improvements on projects to control those process increasing energy efficiency and emissions reducing.

The proposal of this project is to research instrumentation techniques, actuation and control in pulse and conventional combustion operation process, applied to prototypes and industrial plants.

The use of low cost instrumentation and actuators on pulse furnace showed to be feasible since the design considered high integration between fluid dynamics, sensors and actuators. On the traditional combustion issue, the use of neural net gives us a significant reduction on digital processing time at fuel burn chemical simulation giving a very good tool to control emissions and energetic efficiency.

**Keywords:** pulse combustion, combustion control, combustion.

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de processos de combustão é a forma mais barata de obtenção de calor e ainda será mesmo se o preço do barril de petróleo dobrar de preço. (O preço atual é de US\$62,90 em 04 Dez 2006 de acordo com o Jornal de Negócios).

Com a crescente conscientização ambiental e também devido ao aumento do custo da energia, o controle de fornos com maior eficiência, minimizando a emissão de poluentes e desperdícios de energia, ganha importância a cada dia.

O escopo do nosso trabalho é muito amplo, englobando dois tipos distintos de processos de combustão: pulsante e sem a presença de pulsações, que passaremos a denominar de convencional. Isto se faz necessário porque controlar fornos implica em conhecimento multidisciplinar, contrariando a tendência especificista da formação profissional de nossa época. Para estes dois processos abordaremos uma grande diversidade de aspectos necessários ao seu desenvolvimento, tais como uma modelagem mais precisa, utilizando técnicas analíticas e aproximadores neurais e fuzzy, a análise e síntese de controles avançados, com a implementação de simuladores. Trabalharemos também sobre os aspectos relativos ao projeto e a implementação de protótipos acabados, com inovações sobre as configurações e as tecnologias de atuação e de instrumentação. As contribuições no nosso trabalho estão distribuídas por toda esta diversidade de aspectos, tendo em cada caso graus de relevância distintos. Observamos também que pela natureza inovadora de algumas experiências, explicitamos como contribuição as análises sobre sua viabilidade prática.

No capítulo 1, teremos uma introdução explicando o que é combustão e os dois sistemas utilizados: o sistema de combustão pulsante, através de um breve histórico, os combustores tipo tubo de Rijke, os efeitos na transferência de calor e o estado da arte em processos de combustão convencionais e pulsantes.

No capítulo 2, Automação de Fornos, apresentaremos experimentos visando determinar a instrumentação mínima necessária para o controle de combustores pulsantes e convencionais. Iniciaremos com um forno pulsante auto-excitado do tipo tubo de Rijke e em seguida mostraremos os resultados da transformação deste forno auto-excitado ao acoplamento de um

excitador externo em 03 posições distintas: no ponto de maior pressão, isto é, no meio do tubo; longitudinal ao fluxo e na parte inferior do tubo, abaixo da câmara de combustão, onde verificaremos os campos de pressão em diversas faixas de potência, amplitude e frequência. E por fim a conclusão de que o controle dos fornos pulsantes pode ser feito através de um excitador na frequência de ressonância da câmara e que esta se altera pouco no caso de excitação externa. No tópico sobre combustão convencional analisaremos os problemas típicos de controle nos concentrando no de eficiência energética, no controle de temperatura e controle de emissões atmosféricas, abordando os aspectos do uso ou não de sensores de gás.

No capítulo 3, Estudo de Queima Pulsante e Convencional., apresentaremos estudos de casos práticos de aplicação de combustão pulsante e convencional. No caso do pulsante, serão vistas três montagens construídas com a principal finalidade de obter dados para este estudo: uma fornalha pulsante para secador de café usando combustível sólido; um trocador de calor para secagem de café e um forno para secagem de lodo proveniente da estação de tratamento de esgoto da ETE/UFES. Nestes processos veremos os resultados das investigações sobre o controle da amplitude das pulsações e as observações do comportamento do coeficiente de troca térmica por convecção sob oscilações acústicas. Para combustão convencional será visto o estudo do controle da razão ar/combustível (A/C) na formação de produtos de combustão na caldeira de vapores amoniacais da Arcelor – CST.

No capítulo 4, Aspectos Tecnológicos dos Fornos Pulsantes, será apresentado um modelo matemático de câmara de ressonância para fornos tubulares semelhantes ao tubo de Rijke, porém de aplicação mais geral, além da instrumentação usada para averiguação do modelo e das demais variáveis obtidas com os protótipos de fornos pulsantes construídos.

No capítulo 5, Modelo Matemático do Forno Convencional, apresentaremos um modelo cinético para análise do comportamento das reações químicas que governam o processo de combustão observado na caldeira de vapores amoniacais da Arcelor – CST e conseqüentemente na formação de subprodutos, neste modelo será apresentada uma metodologia inovadora no trato do sistema de equações rígidas obtido.

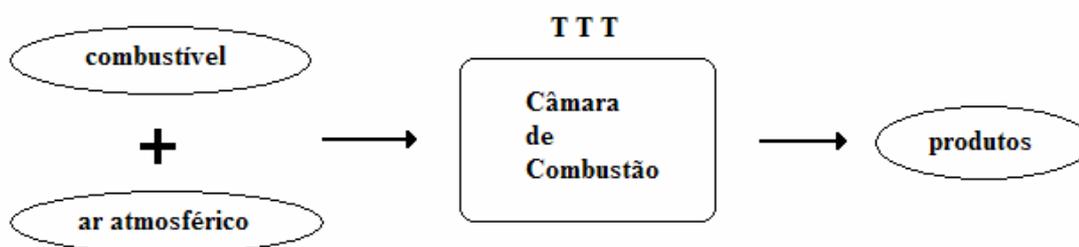
No capítulo 6, Conclusões, mostraremos que investigamos a modelagem matemática de fornos em consonância com a possibilidade de instrumentação, com a finalidade de automatizar sistemas de combustão. Para ampliar a abrangência da abordagem, estudamos

casos reais de sistemas distintos em aplicação e na forma de queima, incluindo a combustão pulsante, que é uma tecnologia que desponta com a possibilidade de promissoras aplicações.

## 1.1. Combustão

A combustão é um processo físico-químico presente em diversas atividades industriais e geralmente está relacionada com a produção de calor, geração de energia elétrica, geração de trabalho (motores), destruição de poluentes (incineração), transformação química e outros. Trata-se de uma reação de oxi-redução em que o oxidante geralmente é o oxigênio presente no ar atmosférico devido ao baixo custo e facilidade de acesso.

Os fornos são os dispositivos usados para tentar atingir as condições **T T T** necessárias à completa transformação dos reagentes, Figura 1.1. Neles, as paredes refratárias devem suportar temperaturas elevadas e impedir que o calor gerado se perca na atmosfera, enquanto os queimadores/alimentadores e os compartimentos internos devem ser projetados para proporcionar boa eficiência da mistura durante o período em que as reações ocorrem.



**T** - Temperatura elevada

**T** - Turbulência, mistura entre reagentes

**T** - Tempo suficiente em temperatura elevada e em regime turbulento

Figura 1.1: Condições necessárias para uma combustão eficiente.

A mistura dos reagentes é um dos maiores problemas encontrados em projetos de fornos que queimam combustíveis sólidos ou líquidos, pois estes demoram a volatilizar. Por exemplo,

uma gota de óleo de 1 mm de diâmetro leva em torno de um segundo para evaporar completamente sob a temperatura de 1000°C [COUTO et al., 1999, Lacava et al.,1998 e Carvalho et al., 1997] e sem que isto ocorra, não há como o oxigênio reagir com o combustível em questão.

No caso de combustíveis gasosos, a mistura entre combustível e oxidante é mais simples, contudo, isto não implica que o controle seja trivial, pois o processo de combustão envolve um número muito grande de reações químicas intermediárias, perdas de calor, flutuações na qualidade do combustível, desgaste das diversas partes que compõem as unidades de combustão de forma que o seu controle exige técnicas que possam lidar com fenômenos não lineares.

Neste trabalho, propomos algumas técnicas para o controle de sistemas de combustão em dois casos específicos usando combustível gasoso, porém em processos de queima bem distintos em relação ao tipo de mistura:

*Fornos Convencionais* - a mistura é feita para se obter um fluxo turbulento.

*Fornos Pulsantes* - a mistura ocorre na presença de uma onda acústica estacionária.

O controle automático de ambos os tipos pode representar em ganhos de eficiência energética, controle de emissões, maior estabilidade na temperatura dos produtos e conseqüente aumento de qualidade na aplicação final.

## **1.2. Sistemas de Combustão Pulsante**

Combustão pulsante consiste na queima com geração de ondas acústicas estacionárias de acordo com o modo de frequência de ressonância do forno. Nela as reações ocorrem mais rápidas e com maior eficiência conforme mostra a Tabela 1 [AZOURY, 1992]:

Tabela 1: Comparação Combustão Convencional com Pulsante

Característica	Combustão Convencional	Combustão Pulsante
Temperatura da chama	2000-2500 K	1500-2000K
Potência	0,1- 1,0 MW/m <sup>3</sup>	10-50 MW/m <sup>3</sup>
Eficiência da reação	80-96 %	90-99 %
Coef. Transf. Calor	50-100 W/m <sup>2</sup> K	100-500 W/m <sup>2</sup> K
Emissão de CO	0-2 %	0-1%
Emissão de NO <sub>x</sub>	100-7000 mg/m <sup>3</sup>	20-70 mg/m <sup>3</sup>
Tempo de residência	1-10 s	0,01-0,5s

### 1.2.1. Histórico

Provavelmente a chama dita “musical” ou “cantante” foi o primeiro exemplo de combustão pulsante estudado por Higgins (1777), J.A. De Luc (1796), Chladni (1802), Faraday (1818), entre outros. Em seguida, o professor Le Conte observou a sensibilidade que as chamas apresentavam na presença de notas musicais, pulsando em fase com batidas audíveis. Estudar e aplicar foram consequência natural destas observações [ZINN, 1986].

As pulsações podem ocorrer quando forçadas por meio de ignitores; válvulas, alto-falantes, ressoadores ou geradas espontaneamente devido a geometrias acústicas favoráveis. Uma condição necessária para ocorrer combustão pulsante é que o processo de queima responda às oscilações do fluxo dos gases gerados pela combustão com adição de energia durante a compressão.

Esta condição é conhecida como critério de Rayleigh. Putnam foi o primeiro que, a partir de dados empíricos, expressou em termos matemáticos [ZINN, 1986]:

$$\int_V \int_0^T P(x,t) Q(x,t) dt \cdot V > \int_V \int_0^T \sum L_i(x,t) dt dV \quad , \quad (1)$$

onde :

P - pressão

Q - calor gerado

x - posição

t - tempo

$L_i$  - dissipação energética da onda

T - período da oscilação

V - volume de interesse

A equação (1) indica que a pulsação ocorre quando a energia liberada durante o processo de compressão é maior do que a dissipação nesta mesma etapa.

O modelo matemático foi desenvolvido considerando combustores pulsantes com fluxo compressível, regime transiente, fluido homogêneo e comportamento de gás perfeito, com ausência de forças de campo (eletrostáticas, eletromagnéticas, gravitacionais).

### **1.2.2. Combustores Tipo Tubo de Rijke**

Em meados do século passado Rijke provocou oscilações termo acústicas posicionando uma tela metálica aquecida na metade inferior de um tubo aberto mantido na vertical. A excitação de ondas acústicas, por uma fonte de calor, surge devido aos efeitos da expansão térmica localizada.

Segundo Rayleigh as oscilações termo acústicas surgem devido a perturbações que são amplificadas desde que, na média, o calor seja adicionado em fase com o crescimento de pressão durante um período do ciclo. Esta é a explicação geralmente aceita para os fenômenos termo acústicos e ficou conhecida como critério de Rayleigh.

As pulsações acústicas associadas aos processos de combustão podem apresentar vantagens tecnológicas, econômicas e ambientais. Por exemplo, na presença destas oscilações, as taxas de queima e a transferência convectiva de calor são incrementadas, em consequência, os equipamentos podem ser menores. As oscilações ainda podem reduzir a formação de poluentes. Por outro lado, dependendo das aplicações, as oscilações acústicas podem ser desvantajosas, como no caso de instabilidades acústicas em motores foguete.

A queima de partículas individuais de carvão em condições estacionárias de escoamento e em regime pulsado foi objeto de experiências conduzidas por Sabnis e Lyman (1982). Eles concluíram que o tempo de queima é consideravelmente reduzido sob o regime de pulsos, observando uma redução de 50% deste tempo para partículas de 1,3 mm na frequência de 54Hz. Nag e Mukherjee (1983) induziram pulsações por meios mecânicos ao escoamento de ar através de um leito fixo de carvão em combustão. Nas suas experiências, a frequência variou de 3,83 a 10,71 Hz com amplitudes de 0,3 a 0,8 kPa. Obtiveram acréscimos de 78% na taxa de combustão [FERREIRA,1997] .

São variadas as aplicações da combustão pulsante, como o bombeamento e o aquecimento de fluidos, a geração de vapor, a gaseificação, etc. Os propulsores das bombas voadoras germânicas do tipo V-1, empregadas na 2ª Guerra Mundial, são um exemplo conhecido de aplicação da tecnologia de combustão oscilatória. Tais motores podem ser visualizados como um tubo aberto numa extremidade e fechado na outra, que em termos acústicos são definidos como tubo de quarto de onda. Durante a operação de combustores deste tipo, o tempo de reação da mistura combustível deve ser da metade do período da oscilação, pois a cada ciclo praticamente toda a massa reacional é expulsa do equipamento [PUTNAM e BROWN, 1974 e ZINN, 1986].

Num combustor do tipo Rijke, perturbações acústicas se sobrepõem ao escoamento principal mantendo inalterado o tempo médio de resistência dos gases. A massa reacional não é expulsa do equipamento durante um período de oscilação.

A queima de sólidos em combustores do tipo Rijke é feita sobre uma grelha colocada na metade inferior de um tubo aberto. As pulsações que se incorporam ao escoamento do ar fazem crescer periodicamente a velocidade instantânea dos gases, provocando uma intensa agitação das partículas de combustível.

Pré-misturas de ar e um combustível gasoso podem ser queimados no mesmo tipo de equipamento. Neste caso, a tela metálica ou outro dispositivo funcionam como ancoradouro da chama.

Como observado por Rijke, a posição da fonte de energia tem papel fundamental na geração das ondas sonoras num processo termo acústico. Este fato cria dificuldades tecnológicas

adicionais quando a intenção é processar combustíveis líquidos ou se opera o equipamento com chamas gasosas de difusão. Nos dois casos as chamas são alongadas e a liberação de calor se dá em uma grande extensão do equipamento, de modo que nem sempre são obtidas condições oscilatórias.

### **1.2.3. Transferência de Calor**

A oscilação acústica em um escoamento de gás pode afetar significativamente o processo de transferência de calor. Pesquisas realizadas por [ZINN, 1992] mostraram que os resultados estão fortemente ligados ao tipo de oscilação acústica, a intensidade da oscilação.

O fluxo de calor observado sob oscilações de ressonância em um escoamento gasoso é apreciavelmente maior que o fluxo de calor observado em um escoamento sem oscilações.

### **1.2.4. Estado da Arte da Combustão Pulsante**

O desenvolvimento da combustão pulsante tem sido lento devido à falta de conhecimento de todos os mecanismos que governam o fenômeno. Os fornos atuais são em sua maioria fruto de custosos experimentos aliado ao conhecimento qualitativo.

Há necessidade de se conhecer o fluxo do fluido dentro do combustor e em suas fronteiras, o comportamento de combustíveis distintos sob queima periódica, a transferência de calor e algumas perguntas devem ser respondidas [ZINN, 1986]:

1. Quando e onde a ignição ocorre?
2. A queima se dá em que regiões?
3. Como o processo periódico afeta a mistura?

Estas perguntas ainda não foram respondidas de forma geral e nem mesmo podem ser respondidas para um caso específico, pois ainda não há uma teoria suficientemente forte para estabelecer momento de ignição, região ou como isto é afetado pela oscilação.

Podemos encontrar inúmeros trabalhos em modelagem de fornos pulsantes, mas como podemos ter pulsação em praticamente qualquer formato de forno, os fornos tipo Rijke são os mais estudados [AGOSTINO et al., 2002, MAJDALANI, 2001, FERREIRA,1997, LACAVA et al., 1997 e McQUAY et al., 2000] .

Podemos observar que mesmo sem a possibilidade de modelagens abrangentes sobre o fenômeno das pulsações é possível encontrar muitas empresas ou órgãos de pesquisa com produtos de aplicação industrial voltados para a melhoria da mistura e conseqüente queima, ou visando aproveitar os consideráveis ganhos na velocidade de troca térmica.

A lista abaixo apresenta algumas destas aplicações:

Caldeiras:

<http://www.freepatentsonline.com/6035810.html>

Secadores industriais:

[http://www.spiralwest.com/client\\_success/portfolio/pulse\\_combustion.html](http://www.spiralwest.com/client_success/portfolio/pulse_combustion.html)

Incineradores e aquecedores industriais:

<http://www.p2pays.org/ref/21/20656.htm>

Combustão pulsante:

<http://cetc-vareennes.nrcan.gc.ca/fichier.php/codectec/En/2002-024/2002-024e.pdf>

Avaliação da tecnologia:

S Venkatesh et all; “Site Program Evaluation of The Sonotech Pulse Combustion Burner Technology”, EPA, september 1997,

Aquecedor de água:

E.A. Lawton, L. Irwin, A. Lawler, L.N, Bohanan; “Highly Efficient Commercial Pulse-Combustion Gas Fired Water Heater”, Research and Development Report – Us Department os Energy – Dec 1982.

Secagem:

<http://cetc-varenes.nrcan.gc.ca/fichier.php/codectec/En/2002-024/2002-024e.pdf>

Os resultados referentes ao processo de queima, ao acréscimo do coeficiente de troca de calor e ao reduzido tamanho do combustor incentivam o estudo de aplicação de técnicas de controle na tentativa de estabilizar o processo de combustão.

Estudos sobre o controle de combustão pulsante recaem todos em técnicas de controle não linear ou controle inteligente (fuzzy ou neural) e são sempre um projeto de estudo de um caso específico, isto é, não há uma técnica de controle desenvolvida de forma geral. Tais estudos servem para nos mostrar, da mesma forma que este trabalho, alguns caminhos tomados que podem ser úteis no caso de uma determinada necessidade.

### **1.3. Sistemas de Combustão Convencional**

Muitos esforços no projeto de fornos têm sido realizados com o objetivo de se obter processos de queima completa, estáveis e com maior eficiência energética possível e, neste sentido, a indústria automobilística, que movimenta grandes recursos e massificação de dispositivos, nos proporcionou a partir da década de 80, um sensor de oxigênio, chamado de sonda lâmbda, que com seu baixo custo criou uma alternativa ao controle de fornos.

Com a sonda lâmbda (o funcionamento da sonda lâmbda é apresentado no anexo IV) é possível medir se a mistura ar/combustível está rica, isto é, com excesso de combustível, ou se está pobre. Desta forma, com o uso da sonda lâmbda, o controle dos processos de combustão pode dar um grande salto, pois a presença de oxigênio em excesso nos produtos representa perda energética, porque parte do calor é usado para aquecer o ar excedente, o que também implica em menor temperatura de queima, enquanto que mistura rica representa perdas pela emissão de combustível não queimado.

Contudo, isto não soluciona muitos outros problemas que existem em processos de combustão. Partindo para uma análise mais detalhada da composição dos combustíveis e do ar atmosférico, observa-se que mesmo no caso de um combustível simples como o metano ( $\text{CH}_4$ ), a presença do nitrogênio do ar traz a possibilidade de encontrarmos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), que é um poluente que atua na formação de chuva ácida, na composição dos produtos.

Considerando que em processos industriais os combustíveis utilizados contêm em sua maioria pequeno percentual de enxofre (da ordem de 1%), a formação de compostos de enxofre, na forma de óxidos ( $\text{SO}_x$ ) ou não, também é um problema a ser tratado, Figura 1.2.

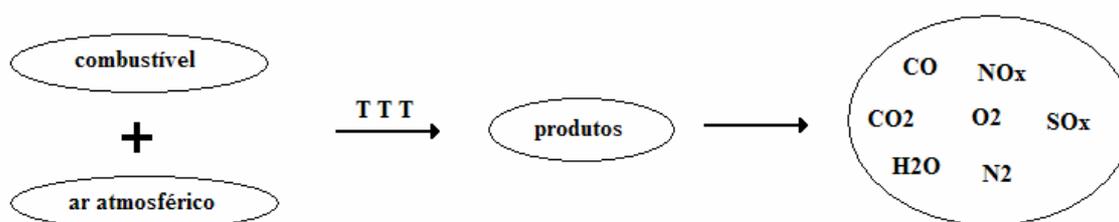


Figura 1.2: Processo de combustão

A formação de óxidos de nitrogênio e de enxofre, assim como demais substâncias encontradas como produtos de combustão, está sujeita ao perfil de temperatura dos reagentes e às suas concentrações e são modeladas por equações chamadas cinéticas.

É possível então variar concentrações e perfis de temperatura através do uso de dispositivos de injeção de ar ou combustível secundário (Figura 1.3) e assim, o problema de controle fica bem mais complexo do que perseguir a relação estequiométrica de combustão.

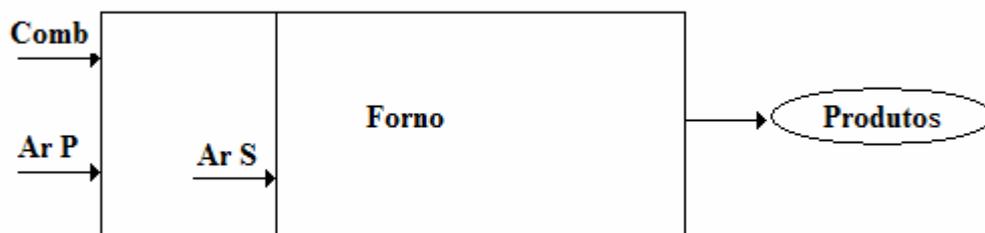


Figura 1.3: Esquema de forno com injeção secundária de ar (ar secundário)

Considerando as concentrações das espécies químicas como  $\mathbf{X}$ , o perfil térmico como  $\mathbf{T}(\mathbf{x})$  e a composição final como  $\mathbf{Y}$ , conforme a Figura 1.4, a questão é determinar o valor de  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{T}(\mathbf{x})$  para minimizar ou maximizar a presença de uma ou mais espécies químicas nos produtos de combustão  $\mathbf{Y}$ . A análise de um caso como este foi realizada em uma planta real da Arcelor Brasil - CST, na unidade: Caldeira de Vapores Amoniacais.

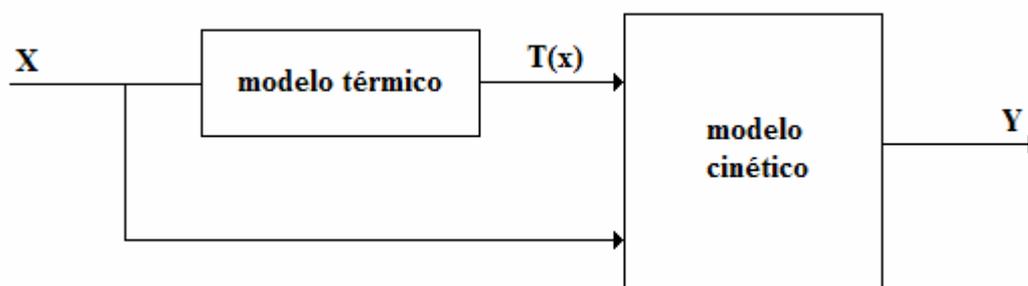


Figura 1.4: Simulação do processo de combustão

O modelo térmico, Figura 1.4, é anterior ao modelo cinético porque as principais reações são muito rápidas e determinam o campo de temperaturas. As temperaturas, por sua vez, são utilizadas no equacionamento cinético.

### 1.3.1. Estado da arte da combustão convencional

Uma boa mistura entre o combustível e o oxidante é uma das características mais buscadas em qualquer tipo de queimador projetado nos dias atuais. Esta demanda gera um grande esforço em pesquisa tecnológica na instrumentação dos processos de combustão. Uma

instrumentação adequada aliada ao uso da computação de alto desempenho possibilitariam o uso de estratégias de controle visando maior eficiência e menores índices de emissão de poluentes. Ressaltamos que a literatura apresenta poucos processos inovadores em combustão, e em geral dedicados a situações muito específicas, com um escopo de análise extremamente restrito. De qualquer forma, melhorias têm sido obtidas a partir da instrumentação moderna, principalmente com sensores não intrusivos que funcionam a partir de radiações eletromagnéticas.

O foco principal em pesquisas sobre combustão convencional está direcionado na busca de sensores que resistam ao ambiente rigoroso das atmosferas que envolvem as chamas, os sensores mais importantes para controle são:

- sensores de gases (CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, radicais, hidrocarbonetos, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, etc..)
- sensores de temperatura
- sensores de radiação

A outra linha que corre paralelo, porém de aplicação específica, a qual dedicamos maior atenção neste trabalho, aponta para modelagem matemática do processo de modo a minimizar a necessidade de sensores ou de fornecer melhores subsídios às informações obtidas [SLANVEPJAN, 2002].

## **2. AUTOMAÇÃO DE FORNOS**

Talvez pela aparente facilidade ou pelo convívio universal com chamas de fogareiros, churrasqueiras, fogueiras e outras formas de fogo, o leigo desconhece o que é possível ser feito em termos de controle, sendo comum a crença de que uma chama estável e de “boa coloração” é indicativo de ótima combustão.

Apresentaremos neste trabalho diversos itens a serem observados, a instrumentação necessária e disponível, a importância ou não de modelos matemáticos, os esquemas de controle e parâmetros a serem controlados.

Antes de iniciarmos esta abordagem, comentaremos sobre o funcionamento distinto de dois tipos de fornos: pulsantes e convencionais.

### **2.1. Fornos Pulsantes**

Em fornos pulsantes a mistura entre reagentes se processa com maior eficiência e neste caso o maior problema encontrado é o controle da amplitude de oscilação que varia de forma imprevisível. Esta instabilidade na pressão é um empecilho aos estudos comparativos de fornos pulsantes, pois é comum obter oscilações em níveis distintos de pressão mantendo-se todas as características de alimentação de combustível e ar constantes.

Seja qual for o tipo de forno, as variáveis que se deseja controlar são muito semelhantes e geralmente visamos obter:

- Temperaturas estáveis ou seguindo um perfil determinado;
- Menor emissão de poluentes;
- Maior eficiência energética.

Em fornos pulsantes, a presença de ondas acústicas influencia na qualidade da mistura e consequentemente na liberação de energia e gases de exaustão.

#### **2.1.1. Forno Pulsante Auto-Excitado**

Tais pulsações em fornos auto-excitados (sem a presença de um excitador) apresentam instabilidades que afetam a amplitude e frequência da onda vibrante que por sua vez influenciam na temperatura do forno.

Ao atuarmos na vazão de combustível e na razão ar/combustível (doravante denominada A/C), o comportamento de fornos auto-excitados responde de forma imprevisível e conseqüentemente impossibilita o controle da temperatura, pois as instabilidades das oscilações continuam presentes e como estas dependem da amplitude das ondas, os fornos pulsantes auto-excitados são incontroláveis se atuarmos apenas no combustível e ar de queima.

Diante desta verificação prática, eliminamos a idéia de controlar um forno auto-excitado e partimos para um esquema com excitação acústica externa.

### **2.1.2. Forno Pulsante com Excitação Externa**

Podemos excitar um forno fazendo pulsar o ar, o combustível ou toda mistura. Há inúmeras formas de se fazer isto, como usar válvulas mecânicas, pistões, entre outras. Porém, o método que achamos mais barato e de fácil manipulação para ensaios em protótipos de laboratório foi o uso de alto-falantes, o que não é recomendado para instalações industriais por ser muito frágil.

Como desejamos estudar o controle em fornos pulsantes e não se trata de um estudo de geometrias para ondas acústicas, trabalhamos com um forno tubular onde o comportamento unidimensional é predominante, e a obtenção de uma onda estacionária é mais fácil, poderemos assim nos dedicar mais aos problemas de atuação e controle.

Construímos diversos aparatos com diferentes localizações. Os resultados são mostrados a seguir, posicionando o excitador (alto falante) no meio do tubo, na extremidade ambos radialmente e na extremidade longitudinal:

#### **2.1.2.1. Alto-Falante no Meio do Tubo**

No meio do tubo a onda estacionária apresenta amplitude máxima e assim seria um ponto natural para colocarmos o alto-falante, conforme a Figura 2.1 e 2.2.



Figura 2.1: Configuração com alto-falante no meio do duto.

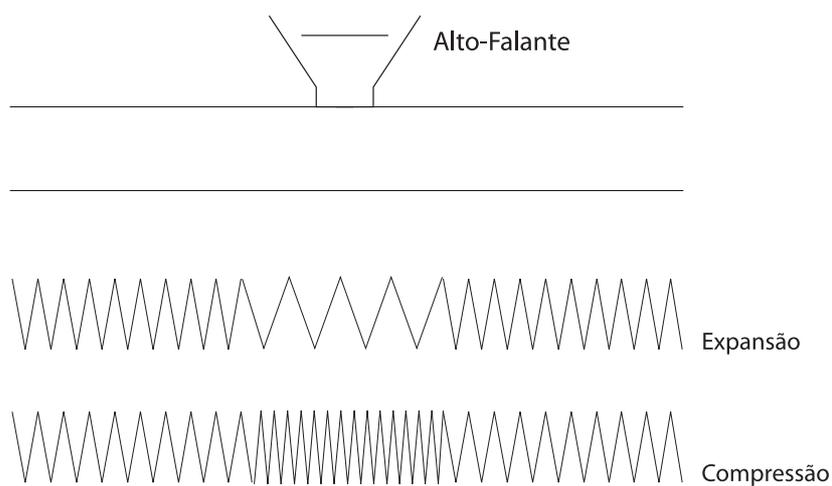


Figura 2.2: Propagação da onda sonora com excitação senoidal

Apesar de esta configuração ser a mais promissora devido à eficiência da excitação, ela se mostrou inviável, pois com o alto falante estando ligeiramente acima da região de queima há

problemas de calor que o danificam e se o afastamos, criamos outro modo de vibração como será visto no capítulo 4.

#### **2.1.2.2. Alto-Falante na Extremidade Próxima ao Desacoplamento Acústico**

Após termos o alto-falante queimado, escolhemos uma posição à montante do fluxo em relação ao queimador. Nesta posição, parte da energia mecânica imposta pelo alto falante é dissipada para fora do tubo, porém, a pressão obtida apresentou amplitude acima da metade da conseguida com o posicionamento central, sendo suficiente para excitar o campo acústico, Figura 2.3.



Figura 2.3: Combustor pulsante tipo tubo de Rijke com alto-falante na extremidade.

A grande vantagem deste posicionamento é a durabilidade do alto-falante, que não é submetido a rigores térmicos, além de atender ao que se propõe que é gerar um campo acústico com amplitude suficiente para excitar o forno.

#### **2.1.2.3. Alto-Falante Longitudinal**

Esta configuração é a que permite menores perdas, pois, a onda gerada pelo alto falante choca com menor intensidade nas paredes laterais do tubo. O uso da excitação apenas tem restrições construtivas, pois nem sempre é possível posicionar o alto-falante na extremidade e alimentar o sistema com combustível e ar. Na Figura 2.4 apresentamos um teste com este posicionamento. Os tubos radiais foram usados para tomadas de pressão e temperatura.



Figura 2.4: Alto-falante longitudinal - tomada de pressão e temperatura.

Na Figura 2.5 temos um esquema das ondas estacionárias geradas com excitação longitudinal (meia onda) em comparação com as oscilações obtidas com excitação radial (onda completa). No caso da excitação no meio do tubo, as extremidades mantêm a pressão constante e igual a do ambiente que normalmente é a atmosfera, enquanto na excitação longitudinal, a pressão na extremidade que contém o excitador, acompanha a pressão gerada pelo alto falante.

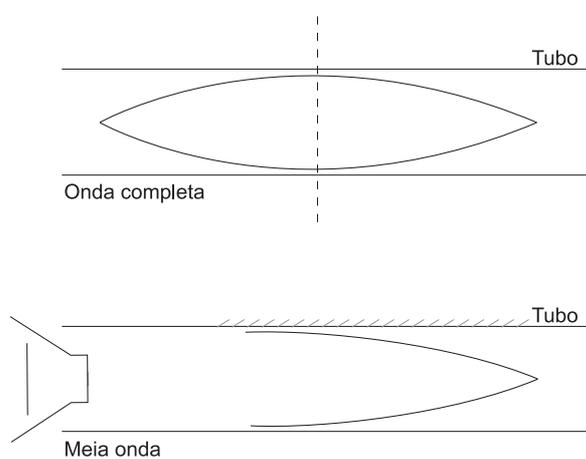


Figura 2.5: Ondas estacionárias

As montagens 2.1.2.2 e 2.1.2.3 podem ser usadas de acordo com as instalações disponíveis enquanto na montagem 2.1.2.1 é necessário que o excitador suporte temperaturas elevadas.

#### **2.1.2.4. Potência do Alto-Falante**

Em experimentos em um forno de Rijke com tubo de diâmetro de 20 cm, [FERREIRA,1997] encontrou pressão acústica da ordem de 160db e a potência em torno de 4MW/m<sup>2</sup> (seção transversal).

Para que o excitador possa gerar onda sonora que interaja com as ondas geradas pelo processo de combustão, as amplitudes devem ser da mesma magnitude, assim para um forno tubular com 10 cm de diâmetro, temos:

$$160 \text{ db} = 1 \text{ W/cm}^2 \text{ (vide apêndice V)}$$

Para um diâmetro de 10 cm - Potência para obtermos 160 db = 78,54 Watts

Em nossa montagem em que o alto-falante está na extremidade usamos um tubo de 10 cm de diâmetro, o que nos dá um alto-falante de 120 Watts RMS. Usamos um de 120 W que foi suficiente.

Com a amplitude de ressonância estabilizada, a temperatura será mantida constante se os demais parâmetros também permanecerem inalterados, ou seja, a temperatura irá depender da vazão de combustível e da relação A/C.

As emissões atmosféricas em fornos pulsantes é assunto abordado em trabalhos [AZOURY, 1992, McQUAY et al., 1998 e PURI, 1993]. De acordo com resultados destas pesquisas, a combustão pulsante proporciona diminuição nos índices de emissão de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e particulados, desde que o controle da razão A/C seja bem feito. Controle da relação A/C é um problema comum e similar em fornos convencionais e será abordado nos capítulos referentes a fornos convencionais.

### 2.1.2.5. Amplitude e Frequência

Fizemos testes a frio, com e sem fluxo de ar e durante a queima de combustível com a intenção de verificar o comportamento do campo de pressão em diversas faixas de potência do alto-falante.

Para saber se seria uma ferramenta útil no controle de fornos pulsantes escolhemos uma configuração auto-excitada muito conhecida, o tubo de Rijke, e acionamos o alto-falante durante o processo de combustão.

Mesmo em baixíssima potência, o campo de pressão ao longo do tubo sempre responde ao alto-falante, deixando de existir o problema de controle de amplitude e surgindo um problema mais simples que é o de achar a frequência de ressonância.

Aqui cabe frisar que ao impor pelo alto-falante uma onda senoidal, em qualquer que seja a frequência, a resposta sempre será uma onda senoidal de mesma frequência, se não houver variação de área, ou interferência de outros fenômenos. Desta forma, quando temos um excitador externo, o problema de controle de amplitude deixa de existir e passa a ser um problema de descobrir a frequência de ressonância  $\omega_n$ .

Diversas técnicas podem ser utilizadas para isto, podemos usar um modelo matemático para propagação de ondas no ar (apêndice **V**):

$$V = 331,4 + 0.607 \cdot T, \quad \text{para:}$$

**V** - velocidade do som no ar em m/s

**T** - temperatura do ar em ° Celsius

Tomando o comprimento do duto **L** como o mesmo da onda, teremos:

$$\omega_n = \frac{V}{L} \tag{02}$$

Este modelo é para o meio isotérmico, mas verificamos que o erro induzido pelo perfil não homogêneo da temperatura não é significativo.

### 2.1.3. Conclusão

O controle de fornos pulsantes pode ser feito através de um excitador trabalhando na frequência de ressonância para temperatura média ao longo da câmara, além do controle da razão A/C que será visto em fornos convencionais.

## 2.2. Fornos Convencionais

O tópico a ser abordado neste capítulo é o controle da relação A/C que é semelhante em qualquer tipo de forno. Esta razão é responsável não só pelo perfil de temperaturas como em muitas vezes pelas características dos produtos de combustão.

Em fornos convencionais busca-se além de fluxos que permitam misturar bem, determinar relações entre concentração de combustível e ar que forneçam produtos de combustão na proporção e temperatura desejadas com a maior eficiência possível.

Dependendo da complexidade do processo ou do controle desejado, Figura 2.6, a modelagem pode representar sistemas de equações que possuem soluções numéricas demoradas, mesmo com o atual barateamento da velocidade de processamento.

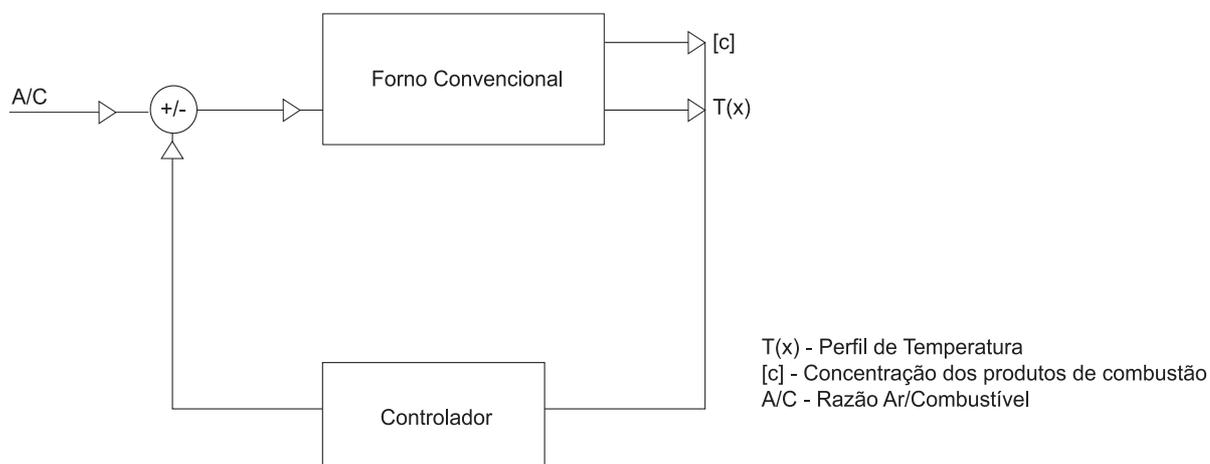


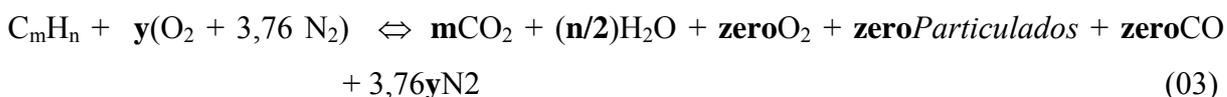
Figura 2.6: Controle de forno convencional.

Dependendo da composição do combustível e do que se deseja controlar, este problema apresenta distintos graus de complexidade.

## 2.2.1. Problemas Típicos de Controle em Combustão Convencional

### 2.2.1.1. Eficiência energética

Neste caso, o objetivo principal é o fornecimento de calor com o menor consumo de combustível. Considerando, para fins ilustrativos, um hidrocarboneto ( $C_mH_n$ ) como combustível, obter maior eficiência energética significa possibilitar a transformação de todo combustível em  $CO_2$  e  $H_2O$  :



#### **Particulados:**

1. Surgem de polimerização (para combustíveis líquidos ou gasosos) ou volatilização incompleta (combustíveis sólidos) em uma reação de combustão. Falta de oxigênio associado a resfriamento rápido são as causas comuns.
2. Podem ser devido à oxidação de silício, cálcio e outros elementos presentes em combustíveis. Estes particulados não são prejudiciais ao consumo energético.

Para um problema deste tipo, sem considerar a análise mecânica que envolve o comportamento dos reagentes (fluidodinâmica) durante a queima, podemos abordá-lo de acordo com a disponibilidade de recursos para controle:

#### 2.2.1.1.1. Controle com Sensores de Gás

Se o projeto contemplar a aquisição de sensores de gás, sensores “on line” de oxigênio e de monóxido de carbono (CO), permitirá que um controlador convencional, PID, por exemplo, ajuste a razão A/C de modo a minimizar CO, pois uma função linear rege o fenômeno.

Este tipo de problema é de fácil solução e implementado em diversas unidades industriais, não sendo foco deste trabalho.

#### **2.2.1.1.2. Controle Sem Sensores de Gás**

Sem disponibilidade de sensores, geralmente por causa dos custos, é possível controlar o processo através do uso de modelos matemáticos. Neste caso sugerimos duas etapas:

1. Elaboração de um modelo matemático.
2. Calibração do modelo usando monitores de gases portáteis ou coleta de gases para análise em laboratório, com o cuidado de anotar todos os parâmetros no momento da coleta.

Este tipo de problema é de implementação pouco usual, mas já é possível encontrar tal técnica em uso industrial.

#### **2.2.1.2. Controle de Temperatura**

A temperatura de um forno pode variar devido:

- características não homogêneas do combustível (da ordem de 2% no óleo combustível);
- variação da perda de calor;
- mudança de temperatura externa;
- alteração na produtividade.

Este é o tipo de problema que pode ser resolvido atuando-se na vazão de combustível e na do ar de combustão.

#### **2.2.1.3. Controle Específico dos Produtos de Combustão Sem Instrumentação**

A instrumentação necessária para controle de processos de combustão, inviabiliza sua aplicação em muitos processos pois mesmo em unidades de grande porte, o custo da monitoração contínua de gases é elevado. A construção de modelos matemáticos de forma a obtermos informações do processo a partir de medidas indiretas como por exemplo com medidas de temperatura e vazão ganha importância prática devido à preocupação ambiental que determina cuidados especiais com substâncias específicas geradas em processos de combustão, tais como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , e outros. E por este motivo, foi foco de nossos estudos em fornos convencionais.

Tomemos como exemplo um combustível contendo  $\text{H}_2\text{S}$ . A queima deste combustível pode ser representada:



Se for necessário maximizar o  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$ , como proceder a queima? A resposta deste problema será visto nos capítulos seguintes.

### **3. ESTUDO DE QUEIMA PULSANTE E CONVENCIONAL**

Os processos de combustão, sejam eles pulsantes ou convencionais, são influenciados por muitos fatores: mistura de reagentes, temperaturas, homogeneidade do combustível, transferência de calor e outros, onde as intempéries e variações naturais dos processos são de difícil simulação.

Podemos encontrar na literatura muitos trabalhos teóricos sobre controle de fornos, mas poucos contemplam um estudo completo de casos reais envolvendo os problemas de construção mecânica, instrumentação, modelagem matemática e controle [BARR, 1994, BOTURA et al., 1999, FERREIRA, 1997 e SLANVEPJAN, 2002].

Assim, estudamos problemas reais de combustão envolvendo ambas as tecnologias. No caso das pulsações, construímos três montagens descritas nos capítulos 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3: uma para um secador de café usando combustível sólido; um trocador de calor também para secar café e uma montagem para secagem de lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgoto - ETE/UFES. Nestes processos investigamos o controle da amplitude das pulsações e o comportamento do coeficiente de troca térmica por convecção.

Para combustão convencional, estudamos o controle da A/C na formação de produtos de combustão na caldeira de queima de vapores amoniacais da Arcelor - CST.

O controle da razão A/C estudado em um processo de combustão convencional, em linhas gerais, tem muita semelhança para fornos pulsantes e por isto foi abordado no estudo de caso da caldeira de vapores amoniacais.

#### **3.1. Queima Pulsante**

### **3.1.1. Fornalha de Secador de Café**

A secagem é um fator crítico do processo, pois influi diretamente no aspecto e no resultado da torração do café. Uma secagem perfeita, que deve ser lenta e uniforme para não quebrar a estrutura celular do grão, confere ao café uniformidade de cor e consistência dos grãos, mantendo as características de sabor do produto.

O mau uso de secadores deprecia o aspecto e o tipo do café, acarretando em uma redução de aproximadamente 15% do valor do produto. O secador é uma máquina importante, entretanto, deve ser utilizado com cuidado e a temperatura não deve ultrapassar 45°C.

Neste estudo de combustão pulsante, devido ao grande interesse que o assunto desperta e também à carência de informação prática a respeito, foram projetados e construídos diversos tipos de fornos na tentativa de se obter a pulsação alimentada pela fonte de calor e seu controle, melhora na qualidade da queima, diminuição da fumaça e elevações indesejadas de temperatura.

#### **3.1.1.1. Descrição do Problema**

Trabalhar com maior eficiência neste campo é também um importante modo de reduzir o consumo de combustível de madeira, cada vez mais cara e mais restrita. Porém o maior problema nesta área é a grande geração de fumaça que a biomassa mal queimada emite, contaminando os grãos de café com conseqüente perda de valor.

Projetamos uma fornalha para atuar como queimador pulsante e que permitisse o estudo do controle. Usamos o princípio de funcionamento de uma flauta, que não deixa de ser um dispositivo mecânico gerador de onda acústica estacionária acoplado a um gerador de pressão pulsante, no caso um alto-falante.

#### **3.1.1.2. Montagem da Fornalha**

Assim como em uma flauta, construímos um forno, Figura 3.1 e 3.2, com a geração de vórtices na entrada acoplados a um tubo horizontal.

A idéia deste processo baseia-se no fato de que o gerador de vórtices mecânico produz ondas em diversas frequências e apenas as ondas que estão em frequências específicas são amplificadas. Estas estão ou na frequência de ressonância ou em harmônicos.

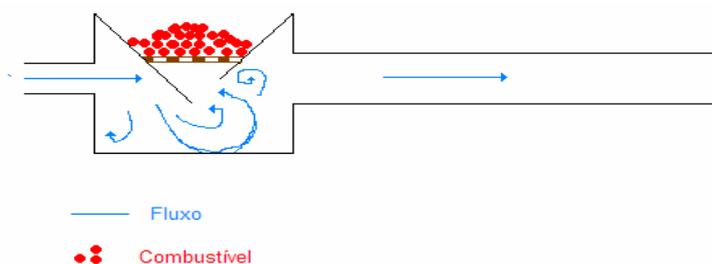


Figura 3.1: Esquema do forno pulsante para secagem de café



Figura 3.2: Forno pulsante horizontal para secagem de café - vista lateral

### 3.1.1.3. Resultados

Observamos que as amplitudes geradas pelo “efeito flauta” são as mesmas, independentemente de haver ou não fonte de calor, ou seja, a abertura para atmosfera na região onde se deposita o combustível dissipa as ondas de pressão que poderiam ser geradas. Em termos de combustão, podemos dizer que tal configuração melhorou muito a queima do combustível, sólido no caso, diminuindo a emissão de fumaça visível, cheiro e consumo de combustível em torno de 40%, número obtido a partir da pesagem do combustível (madeira) e comparando com o consumo de 45 kg/h de lenha para o caso sem a presença de pulsação. Esta melhoria na eficiência foi devido às pulsações geradas mecanicamente e aponta para uma perspectiva interessante no campo do controle de fluxos pulsantes que acabam por influenciar a queima da mesma forma.

### **3.1.2. Trocador de Calor para Secagem de Café**

A modelagem matemática do forno pulsante envolveu muitos experimentos e como o propósito, além do controle é a aplicação do fenômeno, resolvemos verificar o incremento da taxa de convecção. O resultado foi surpreendente, pois apesar da literatura citar enormes ganhos [FERREIRA,1997 e KATO et al., 2005], o usual é encontrarmos apenas configurações projetadas para obter vantagem da frequência de ressonância, ou seja, as fornalhas são verdadeiras caixas acústicas, situação bem diferente deste caso onde simplesmente adaptamos um dispositivo para ressoar uma câmara de combustão de aquecimento indireto com formato de um tetraedro, i.e., que não foi projetada para usufruir da ressonância acústica.

E assim, ao colocar a fornalha para pulsar, a eficiência na troca térmica aumentou em **27%**. Este resultado e todo experimento é apresentado no subitem 3.1.2.4.

#### **3.1.2.1. Descrição do Problema**

No processo de secagem de queima indireta, o ar é aquecido em uma fornalha que não entra em contato com os produtos da combustão, desta forma o ar de secagem fica livre de resíduos que possam contaminar o café.

Pela concepção do projeto destes trocadores de calor, envolvidos no processo de secagem de queima indireta, pode-se notar que a eficiência térmica é muito baixa, pois o coeficiente de transmissibilidade térmica por convecção ( $h$ ) do ar é muito baixo, apresentando, desta forma, um elevado consumo de lenha, que gera despesas de manutenção do estoque de matéria orgânica.

Uma das grandes aplicações da combustão pulsante é no aumento do coeficiente de troca de calor. Há inúmeros relatos sobre tais ganhos [AZOURY, 1992, ZINN, 1986 e ZINN, 1992], mas uma questão que não conseguimos encontrar resposta teórica é se conseguiríamos pulsar uma câmara de combustão de formato geométrico usual, que não foi projetada visando o aproveitamento do fenômeno de ressonância e ainda se isto traria algum ganho.

O fluxo de calor observado sob oscilações de ressonância, em um escoamento gasoso é apreciavelmente maior que o fluxo de calor observado em um escoamento sem oscilações. Estas oscilações de ressonância são responsáveis por destruir a camada limite térmica do escoamento, possibilitando um aumento da ordem de cinco a nove vezes o coeficiente de transferência de calor por convecção.

### **3.1.2.2. Montagem**

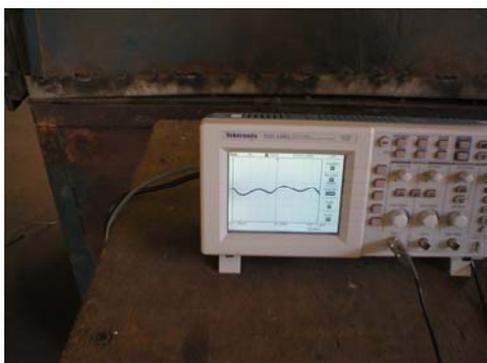
A montagem realizada para a pulsação da câmara de combustão da fornalha de queima indireta foi composta dos seguintes equipamentos e materiais:

- 1 tubo metálico;
- 1 sensor (microfone);
- 1 amplificador;
- Circuito eletrônico;
- Osciloscópio.

Através do posicionamento do alto falante em montagem longitudinal, fotos 05 e 06, geramos ondas acústicas monitoradas por um osciloscópio digital as amplitudes das oscilações acústicas provocadas pelo alto-falante, Figuras 3.3 e 3.4.



Figuras 3.3 e 3.4: Adaptação para pulsar a fornalha



Figuras 3.5 e 3.6: Oscilação acústica. Na ressonância há o aumento da amplitude e a onda assume o formato de senóide (foto da direita).

Para quantificação dos resultados que em análise visual já mostravam bons devido à diminuição da fumaça gerada, realizamos as seguintes medições:

- Vazão do ar de secagem e de exaustão, Figuras 3.7 e 3.9;
- Temperatura do ar de secagem do ar de exaustão, Figuras 3.8 e 3.10;
- Temperatura do ar da fornalha, Figura 3.9;
- Temperatura ambiente.

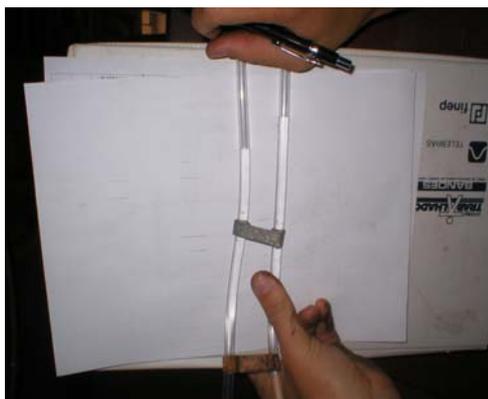


Figura 3.7: Medida de velocidade de fluxo com um Tubo Pitot



Figura 3.8: Medida de temperatura com termopar tipo K

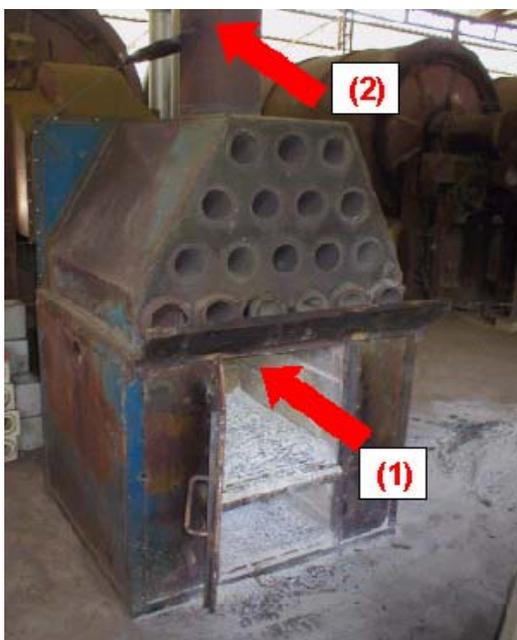


Figura 3.9: Local de medidas:

- (1) - temperatura da fornalha
- (2) - vazão e temperatura do ar de exaustão



Figura 3.10: Medida da temperatura e vazão do ar de secagem

### 3.1.2.3. Verificação da Alteração do Coeficiente de Convecção

O cálculo da velocidade do escoamento de um fluido, utilizando um Tubo de Pitot, é feito através da seguinte fórmula:

$$V = (2gh)^{1/2} \quad (05)$$

onde:

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

$h$  = desnível medido da coluna de água x ( $\rho_{\text{água}} / \rho_{\text{ar}}$ )

$$\rho_{\text{água}} = 1000 \text{ kg / m}^3$$

$$\rho_{\text{ar}} = 1,22 \text{ kg / m}^3 \quad (T \sim 20^\circ\text{C} - \text{Temperatura ambiente})$$

$$\rho_{\text{ar}} = 1,08 \text{ kg / m}^3 \quad (T \sim 46,6^\circ\text{C} - \text{Temperatura do ar de secagem})$$

$$\rho_{\text{ar}} = 0,55 \text{ kg / m}^3 \quad (T \sim 360^\circ\text{C} - \text{Temperatura do ar de exaustão})$$

$$\rho_{\text{ar}} = 0,42 \text{ kg / m}^3 \quad (T \sim 570^\circ\text{C} - \text{Temperatura do ar da fornalha})$$

### 3.1.2.3.1. Vazão do Ar de Secagem com Secador Vazio

Sob as seguintes condições:

- Fornalha apagada (*Temperatura do ar de secagem = 20°C*)
- Secador vazio (*Escoamento sem perda de carga*)
- $\rho_{\text{ar}} = 1,22 \text{ kg / m}^3$  (*T ~ 20°C - Temperatura ambiente*)
- Desnível da coluna de água = 0.040 m

Velocidade:

$$V = (2gh)^{1/2}$$

$$V = 90 \text{ km/h}$$

$$V = 25 \text{ m/s} = \text{velocidade medida através de um Tubo de Pitot}$$

Áreas das seções transversais da tubulação onde foi realizada a tomada de velocidade pelo Tubo de Pitot:

$$\text{Área da seção transversal quadrada } A_q = 0,16 \text{ m}^2$$

$$\text{Área da seção transversal circular } A_c = 0,13461 \text{ m}^2$$

$$\text{Área da seção transversal } A = (A_c + A_q) / 2$$

$$A = 0,147305 \text{ m}^2$$

Obs: esta área foi obtida através de uma média entre a área da seção quadrada e seção circular da tubulação na tentativa de encontrar um valor aproximado do valor real.

Assim,

$$U = \rho \times V \times A$$

$$U = 1,22 \times 25 \times 0,147305$$

$$U = 4,5 \text{ kg /s}$$

### 3.1.2.3.2. Vazão do Ar de Secagem com Secador Cheio

Sob as seguintes condições:

- Fornalha acesa (*Temperatura do ar de secagem = 46,6°C*)
- Secador cheio (*Escoamento com perda de carga*)
- $\rho_{\text{ar}} = 1,08 \text{ kg / m}^3$  ( $T \sim 46,6^\circ\text{C}$  - *Temperatura do ar de secagem*)
- Desnível da coluna de água = 0.020 m

Velocidade:

$$V = (2gh)^{1/2}$$

$$V = 68 \text{ km/h}$$

$$V = 18,8 \text{ m/s} = \text{velocidade medida através de um Tubo de Pitot}$$

Assim,

$$U = \rho \times V \times A$$

$$U = 1,08 \times 18,8 \times 0,147305$$

$$U = 3,0 \text{ kg / s}$$

### 3.1.2.3.3. Vazão do Ar de Exaustão

Sob as seguintes condições:

- $\rho_{\text{ar}} = 0,55 \text{ Kg / m}^3$  ( $T \sim 360^\circ\text{C}$  - *Temperatura do ar de exaustão*)
- Desnível da coluna de água = 0.004 m

Velocidade:

$$V = (2gh)^{1/2}$$

$$V = 43 \text{ km/h}$$

$$V = 11,94 \text{ m/s} = \text{velocidade medida através de um Tubo de Pitot}$$

Área da seção transversal da chaminé onde foi realizada a tomada de velocidade pelo Tubo de Pitot:

$$A_c = 0,071 \text{ m}^2$$

Temos,

$$U = \rho \times V \times A_c$$

$$U = 0,55 \times 11,94 \times 0,071$$

$$U = 0,466 \text{ kg /s}$$

### 3.1.2.3.4. Quantidade de Calor Transferido no Processo de Secagem

Considerando o ar atmosférico como gás perfeito, temos:

$$Q = \int_{te}^{ts} cp \cdot dt \quad (06)$$

onde:

$C_{po}$  = calor específico do ar;

$Te$  = temperatura de entrada do ar;

$Ts$  = temperatura de saída do ar;

$U$  = fluxo de massa de ar;

com:

$$C_{po} = 38,7344 + 4,0204 \times 10^{-3} \theta^{1,5} - 445,946 \theta^{-1,5} + 905,536 \theta^{-2} - 656,32 \theta^{-3}$$

$$C_{po} = [\text{kJ} / \text{kmol K}]$$

$$\theta = T [\text{Kelvin}] / 100$$

Após a integração:

$$Q = [ 38,7344 \text{ T} + 1,60816 \times 10^{-6} \text{ T}^{2,5} + 8,91892 \times 10^5 \text{ T}^{-0,5} - 9,05536 \times 10^6 \text{ T}^{-1} + 3,2816 \times 10^8 \text{ T}^{-2} ]^{Ts}$$

### 3.1.2.4. Resultados

#### 3.1.2.4.1. Calor Transferido no Processo de Secagem sem Pulsação

***Fluxo da Câmara de Combustão*** (gases que aquecem trocador de calor):

Temperatura de Entrada	=	564°C
Temperatura de Saída	=	20°C
Variação de Entalpia	=	575 kJ/kg
Vazão do Ar de Exaustão	=	0,85 m <sup>3</sup> /s
Fluxo de Massa	=	1.034 kg/s
Quantidade Total de Calor		
Disponível pela Queima	=	594,6 kJ/s

***Fluxo de Aquecimento*** (ar que é aquecido no trocador de calor)

Temperatura de Entrada	=	20°C
Temperatura de Saída	=	47°C
Variação de Entalpia	=	27,01 kJ/kg
Fluxo de Massa	=	2,99 kg/s
Calor Absorvido	=	80,8 kJ/s

***Eficiência observada no trocador de calor sem combustão pulsante***

$\eta$  = (calor transferido para o ar de secagem / calor máximo que pode ser fornecido)

$$\eta = 80,8 / 594,6$$

$$\eta = 13,6 \%$$

#### 3.1.2.4.2. Calor Transferido na Presença da Pulsação

***Fluxo da Câmara de Combustão*** (gases que aquecem trocador de calor):

Temperatura de Entrada	=	564°C
Temperatura de Saída (ambiente)	=	20°C
Variação de Entalpia	=	570.9 kJ/kg

Vazão dos Produtos de Combustão	=	0.85 m <sup>3</sup> /s
Fluxo de Massa	=	1.0 kg/s
Calor Fornecido pela Queima	=	590.4 kJ/s

***Fluxo de Aquecimento*** (ar que é aquecido no trocador de calor)

Temperatura de Entrada (ambiente)	=	20°C
Temperatura de Saída	=	60°C
Variação de Entalpia	=	36.6 kJ/Kg
Vazão do Ar de Secagem	=	2.77 m <sup>3</sup> /s
Fluxo de Massa	=	2.80 kg/s
Calor Absorvido	=	102.3 kJ/s

*Eficiência observada no trocador de calor com combustão pulsante*

$$\eta_p = 102,3 / 590,4$$

$$\eta_p = 17,3\%$$

$$\text{Ganho} = \frac{\eta_p}{\eta} = \frac{17,3}{13,6} = 1,27$$

Com a presença da pulsação, o processo de transferência de calor no trocador de calor aumentou em **27%**, isto é um ganho muito expressivo que justifica pesquisas na área.

### **3.1.3. Forno para Secagem de Lodo**

Consiste em passar o lodo em fonte de calor para provocar a evaporação da umidade existente e conseqüentemente alcançar a inativação térmica dos microrganismos presentes no lodo. Este processo de redução de umidade necessita de energia térmica e é um dos únicos processos em que pode ser controlado o teor de sólidos do produto final, ou seja, na secagem térmica consegue-se controlar o teor de sólidos de acordo com a rota de disposição escolhida.

No entanto, a necessidade de energia externa é o principal componente operacional dos sistemas de secagem térmica, e por isto a utilização de fontes alternativas como gás natural, biogás, entre outros, podem promover uma considerável redução nos custos operacionais. Ao comparar o método de secagem térmica com os demais métodos de desidratação, a secagem é um dos mais caros no que se refere aos custos de implantação, operação e manutenção e ainda requer mão-de-obra especializada. Algumas vantagens são inerentes ao processo de secagem térmica, entre elas:

- Redução significativa do volume de lodo;
- Produto estabilizado facilmente estocado, manuseado e transportado;
- Produto final praticamente livre de patógenos;
- Preservação das propriedades agrícolas do solo;
- Não necessita de equipamento especial para ser utilizado na agricultura;
- Necessidade de pequenas áreas para implantação;
- Produto que pode ser ensacado e distribuído pelo comércio varejista.

No entanto, existem algumas desvantagens, como por exemplo, a liberação de gases com maus odores para atmosfera.

Considerando que a produção de lodo está em constante crescimento, isto se torna um problema que necessita de solução prática, econômica e ambientalmente equilibrada, e diante destas circunstâncias, este trabalho visa estudar o controle de um forno pulsante para secagem térmica do lodo.

### **3.1.3.1. Descrição do Problema**

#### **3.1.3.1.1. Secador de Lodo da ETE**

A Estação de Tratamento de Esgoto - ETE/UFES, Figura 3.11, possui capacidade para 1000 habitantes, contando com uma estação elevatória de esgotos, um reator anaeróbico do tipo manta de lodo, um conjunto com 04 biofiltros aerados submersos com camadas filtrantes diferenciadas e um leito de secagem com duas células, sendo que este lodo apresenta cor escura, sem presença de odor e com valores médios de sólidos totais em torno de 2,0% e de

75% (relação de sólidos voláteis e totais), compatíveis com o seu desaguamento. Este lodo foi utilizado nos estudos sobre o processo de secagem.



Figura 3.11: ETE/UFES

O esgoto bruto que alimenta a ETE/UFES é proveniente do bairro Jardim da Penha, bairro de classe média, localizado nas proximidades do Campus Universitário. Este esgoto é recalado para a elevatória da ETE/UFES através de uma bomba submersível localizada no interior da elevatória operada pela Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN).

#### **3.1.3.1.2. Esquema de Funcionamento da ETE/UFES**

O esgoto bruto passa por um gradeamento na entrada da elevatória da ETE/UFES. Do interior da elevatória, o esgoto é bombeado até a caixa de areia no topo do reator UASB, sendo o efluente do mesmo encaminhado aos biofiltros. O lodo excedente da etapa aeróbia é removido dos biofiltros através de operações freqüentes de lavagem e encaminhado para a elevatória. Desta maneira, o lodo aeróbio mistura-se com o esgoto bruto, para ser enviado ao reator UASB. Assim a ETE/UFES possui apenas o reator UASB como fonte geradora de lodo. Esse lodo ao ser descartado é encaminhado ao leito de secagem, Figura 3.12.

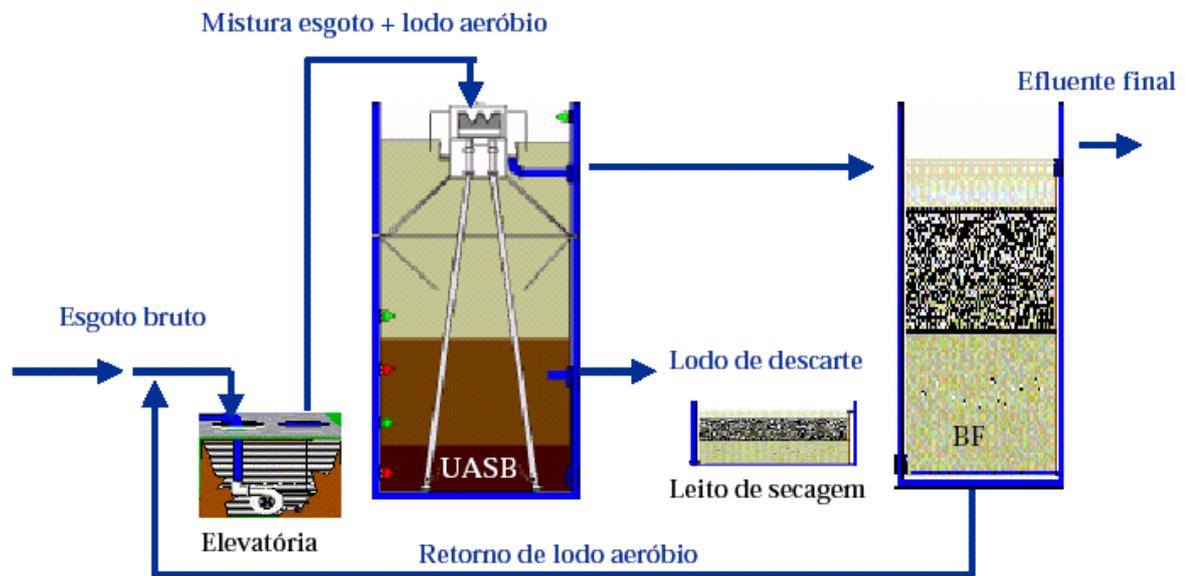


Figura 3.12:- Fluxograma de tratamento da ETE/UFES.

O efluente final da ETE/UFES é lançado em um corpo receptor localizado nas proximidades da estação. O biogás produzido é coletado e armazenado em um “bag” confeccionado em lona para posterior utilização [CRIBARI, 2004].

### 3.1.3.2. Montagem Forno Tipo Tubo de Rijke

Esta montagem é tradicional em combustão pulsante e os trabalhos de [FERREIRA,1997 e HANBY, 1968] mostram a grande eficiência na troca de calor pelas paredes laterais deste tipo de forno. Trata-se de um forno que mantém suas oscilações acústicas alimentadas por uma fonte de calor posicionada a  $\frac{1}{4}$  da altura do forno.

Ao contrário das montagens anteriores, em que as oscilações aconteciam por fonte mecânica, neste caso, é por energia térmica. Com este experimento abrangemos os dois tipos de fontes de oscilações acústicas conhecidas: mecânica e térmica.

Aproveitamos a necessidade de secagem de lodo em um projeto realizado por pesquisadores da engenharia ambiental e projetamos um experimento multidisciplinar somando recursos. Com isto surgiu um forno pulsante com características especiais para secagem de lodo. O

lodo é depositado ao redor do tubo e preso por uma tela porosa que deixa escapar apenas a água. Parte escorre para um depósito e outra evapora.

O nosso objetivo era depois de ter atingido a pulsação, devido ao calor fornecido pela queima do GLP, verificar se conseguiríamos atuar e controlar a amplitude de pressão através do uso de um alto-falante. O objetivo da tese de mestrado de Beatriz Cribari, em engenharia ambiental, era verificar as características patogênicas deste lodo. A Figura 3.13 mostra a montagem com todo sistema de coleta de dados e atuação em campo.



Figura 3.13: Montagem do sistema de secagem de lodo com forno pulsante

A seguir apresentaremos em detalhes cada parte do sistema:

**1. Reservatório de lodo, Figura 3.14;**



Figura 3.14: Reservatório de lodo

## 2. Carregamento do sistema com lodo, Figura 3.15;

O carregamento é feito através de uma mangueira e a água que passa pela tela é armazenada no reservatório visto na foto abaixo.



Figura 3.15: Carregamento com lodo

## 3. Sistema carregado, Figura 3.16;

Nesta foto podemos ver além do sistema carregado com lodo, o duto de encaixe do alto-falante e tubulações para tomada de temperatura e pressão.



Figura 3.16: Sistema carregado

## 4. Sistema de aquisição de dados manual, Figura 3.17;

Um sistema gerenciado por um microcontrolador PIC16F877A da Microchip que através de comandos de botões atua na frequência e amplitude da onda do alto-falante e potência do ventilador. Adquire dados de temperatura, pressão e vazão.

Também exibe as variáveis, tanto as de atuação como as de aquisição no visor de LCD.

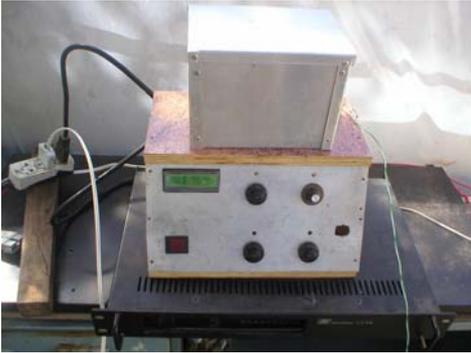


Figura 3.17: Sistema de atuação e aquisição de dados

##### 5. Sistema de registro;

O microcomputador foi conectado para aquisição de dados:

- dois pontos de pressão,
- cinco pontos de temperatura da câmara de combustão,
- vazão de GLP (gás liquefeito de petróleo)
- vazão de ar, registro.

e com atuação:

- amplitude e frequência do alto falante,
- velocidade do ventilador de ar de combustão,

funcionando em paralelo com o sistema de aquisição de dados mostrado no item 4 e também foi usado um osciloscópio digital para acompanhar simultaneamente as ondas de pressão medidas pelos sensores.

##### 6. Alto-falante, ventilador e botija de gás, Figura 3.18;

6.1. Alto-falante;

6.2. Gás GLP para queimador;

6.3. Ventiladores com controle de velocidade para insuflar ar de combustão;



Figura 3.18: Detalhe do alto-falante, ventilador e fornecimento de GLP

## 7. Esquema do forno tipo Rijke

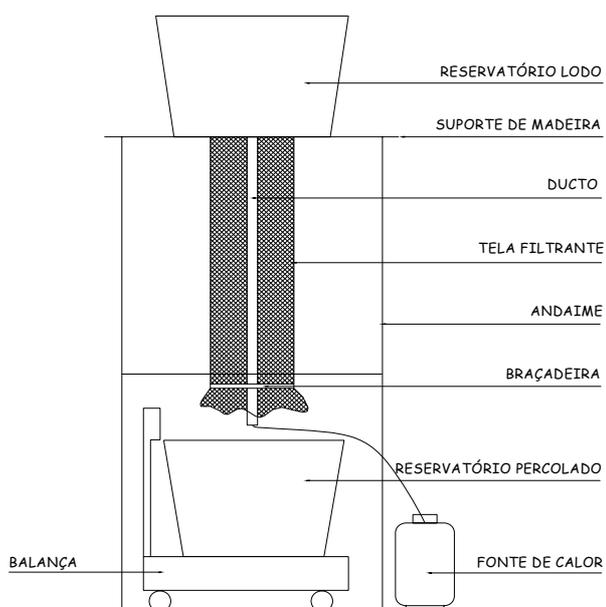


Figura 3.19: Esquema do forno pulsante e sistema de desaguamento/secagem de lodo.

O sistema de aquecimento é um forno pulsante do tipo Rijke com o objetivo de aproveitar o grande aumento no coeficiente de troca térmica advindo das pulsações. Trata-se de um tubo aberto em ambas as extremidades na posição vertical com o queimador posicionado a  $\frac{1}{4}$  da altura do tubo.

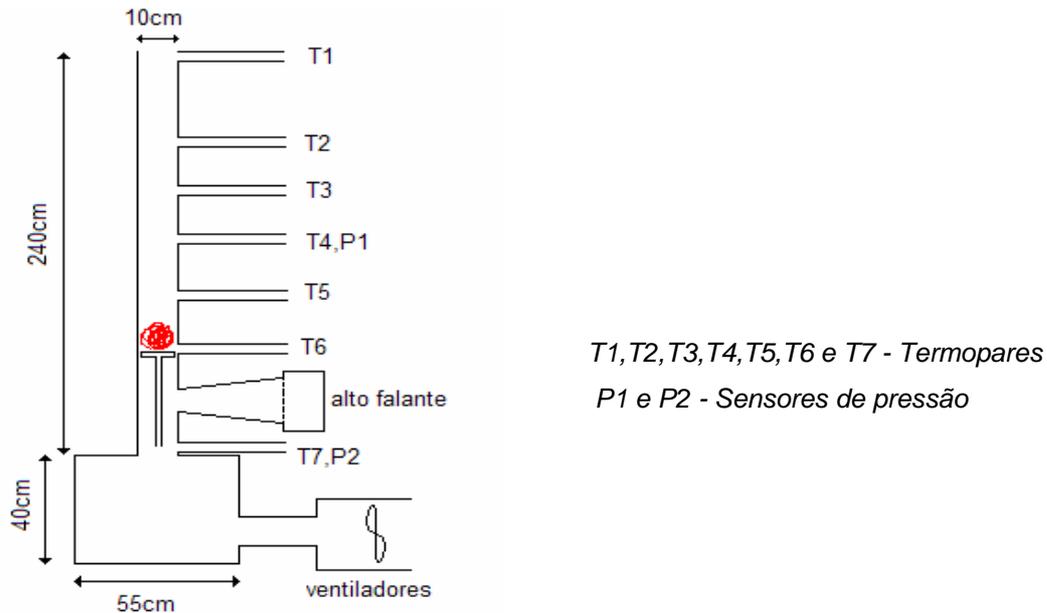


Figura 3.20:- Esquema do tubo de Rijke

### 3.1.3.1.. Resultados

Após o aquecimento do forno tipo tubo de Rijke, começaram as pulsações naturais, mas nem a frequência e nem a amplitude (pressão) se mantiveram constantes, ou seja, aparentemente uma oportunidade de controlarmos com o uso de alto-falante.

Do mesmo modo que na montagem anterior, as ondas geradas pelo alto-falante afetaram o processo e passaram a dirigi-lo, mesmo com a amplitude inferior. Mais uma vez constatamos que no caso de fornos pulsantes precisamos apenas de um sistema gerador de ondas mecânicas na frequência natural do processo.

Aproveitando todo aparato de medição, verificamos se a frequência de ressonância encontrada na prática diverge da calculada pela teoria simplificada para tubos abertos, equação (02), conforme podemos ver na Tabela 2.

**Tabela 2** Comparação Frequência de Ressonância Medida com Teórica

Sensor\Experimento	#1	#2	#3	#4	#5
T1 ( $\pm 2$ °C)	25	25	27	27	30
T2 ( $\pm 2$ °C)	50	60	50	55	60
T3 ( $\pm 5$ °C)	780	840	760	790	870
T4 ( $\pm 5$ °C)	720	890	715	750	955
T5 ( $\pm 5$ °C)	605	755	600	650	810
T6 ( $\pm 5$ °C)	590	745	585	620	780
T7 ( $\pm 5$ °C)	525	690	505	580	720
FR ( $\pm 5$ Hz) MEDIDO	<b>100</b>	<b>104</b>	<b>100</b>	<b>101</b>	<b>109</b>
FR (Hz)TEÓRICO	110	120	109	113	125
Erro percentual	+10%	+15%	+9%	+12%	+15%

Estes resultados fortalecem o fato de que o cálculo da frequência de ressonância a partir da equação simplificada (02), dividindo-se o tubo em trechos isotérmicos, é razoável para obtenção de valores aproximados, pois o valor teórico apresenta tendência constante acima do valor medido, o que pode ser corrigido com a inclusão do termo referente ao comprimento aparente (cap. 2.1.2 .5) do tubo.

A Figura 3.21 mostra o sinal senoidal medido no sensor P1 com o forno operando em ressonância, enquanto o sinal de baixo referente ao sensor P2 sofre interferências do piso do forno.

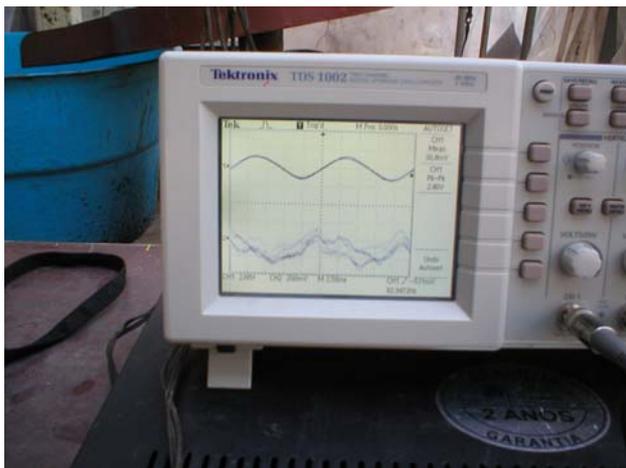


Figura 3.21: Ondas de pressão medidas pelos sensores P1 e P2

Em relação ao lodo, os dados foram apresentados na tese de mestrado de [CRIBARI, 2004] e fogem ao escopo deste trabalho, contudo, para fins ilustrativos, as fotos [McMILLAN et al., 1970] apresentam a importância deste tipo de estudo evidenciando os resultados positivos na secagem do lodo, com o calor sendo suficiente para secar o lodo e ainda danificar a tela de proteção.

Com o mesmo aparato, sem a presença das oscilações acústicas, a temperatura da região mais distante da tubulação do forno não chegou aos  $70^{\circ}\text{C}$  necessários para higienização do lodo em 20 horas de operação.

Com a pulsação, fomos obrigados a trocar a tela de nylon por uma de aço inox, pois ela derreteu em menos de 1 hora de funcionamento indicando temperaturas superiores a  $120^{\circ}\text{C}$ , e o lodo ficou quebradiço e seco, conforme desejado.



Figuras 3.22, 3.23 e 3.24: Derretimento da tela e secagem de lodo em tempo recorde na presença de pulsações

No aspecto ambiental podemos ver com as Figura 3.25 e 3.26, com e sem “flash”, que não há emissão de fumaça visível.



Figura 3.25: Forno funcionando em foto com “flash”



Figura 3.26: Forno na mesma situação em foto tirada sem “flash”

## **3.2. Estudo de Queima Convencional**

### **3.2.1. Caldeira de Vapores Amoniacais da Arcelor - CST**

O processo de destilação de carvão (coqueificação) libera gases que contêm hidrocarbonetos, hidrogênio, amônia, ácido sulfídrico, ácido cianídrico e outros gases que podem ser utilizados na geração de energia. É necessário, no entanto, que os componentes corrosivos da mistura sejam separados antes da combustão.

A separação é realizada por absorção em água líquida, a qual é em seguida levada para torres de destilação, onde os gases retidos são então liberados. Esses gases, na indústria, são chamados de vapores amoniacais, constituídos basicamente por amônia, vapor d'água, ácido sulfídrico e ácido cianídrico. Os vapores amoniacais são queimados em uma câmara de combustão acoplada a uma caldeira.

Este estudo aborda um caso real de incineração de gases industriais provenientes do processo de lavagem do gás liberado na destilação do carvão, onde a energia da combustão é utilizada

para geração de vapor d'água em uma caldeira acoplada. O sistema está instalado na ARCELOR BRASIL - Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), Vitória, Espírito Santo.

A queima do vapor amoniacal gera calor e pode produzir diversas espécies químicas poluentes, entre elas os óxidos de nitrogênio e enxofre, o ácido sulfúrico e os sais de amônia. Estes compostos têm sua formação governada pelos parâmetros operacionais da câmara de combustão. Neste trabalho, verificou-se que alterações na relação ar primário/ar secundário, na relação ar/combustível e na umidade do vapor amoniacal modificavam significativamente as características dos produtos de combustão.

O processo foi simulado através de um modelo matemático desenvolvido usando informações a respeito da velocidade de diversas reações obtidas em laboratórios especializados e divulgados na literatura. A verificação do modelo foi realizada comparando os resultados com medidas experimentais.

Verificou-se que com o auxílio do modelo é possível operar a caldeira de vapor amoniacal controlando a formação de alguns produtos. O modelo é uma ferramenta útil na previsão das taxas de emissão da caldeira sob diferentes condições de operação.

### **3.2.1.1. Descrição do Problema**

A unidade global de combustão de vapor amoniacal, Figuras 3.27 e 3.28, compõe-se dos seguintes equipamentos:

- 1 câmara para combustão de vapores de amônia, construída em aço carbono e revestida internamente com uma camada de tijolo refratário e outra de material isolante;
- 2 sopradores de ar, construídos em aço carbono, com vazão de projeto de 300 m<sup>3</sup>/h na pressão de 700 mm H<sub>2</sub>O, com função de injetar o ar atmosférico para combustão e resfriamento;
- 2 filtros de ar, construídos em aço carbono, com função de reter as impurezas do ar;
- 2 compressores de gás de coqueria, Coke Oven Gás -COG, construídos em aço carbono, com vazão de projeto de 300 m<sup>3</sup>/h na pressão de 600 mm H<sub>2</sub>O, para uso eventual em caso de necessidade de calor auxiliar para o sistema;

- 1 caldeira de vapor, construída em aço carbono, para aproveitar o calor gerado pela queima da amônia, produzindo vapor d'água saturado a 40 atm;
- 1 resfriador, construído em aço carbono, para resfriar a água da caldeira;
- 1 resfriador de resíduo, construído em titânio, para resfriar e diluir os resíduos drenados.



Figura 3.27: Caldeira de combustão de vapores amoniacaís

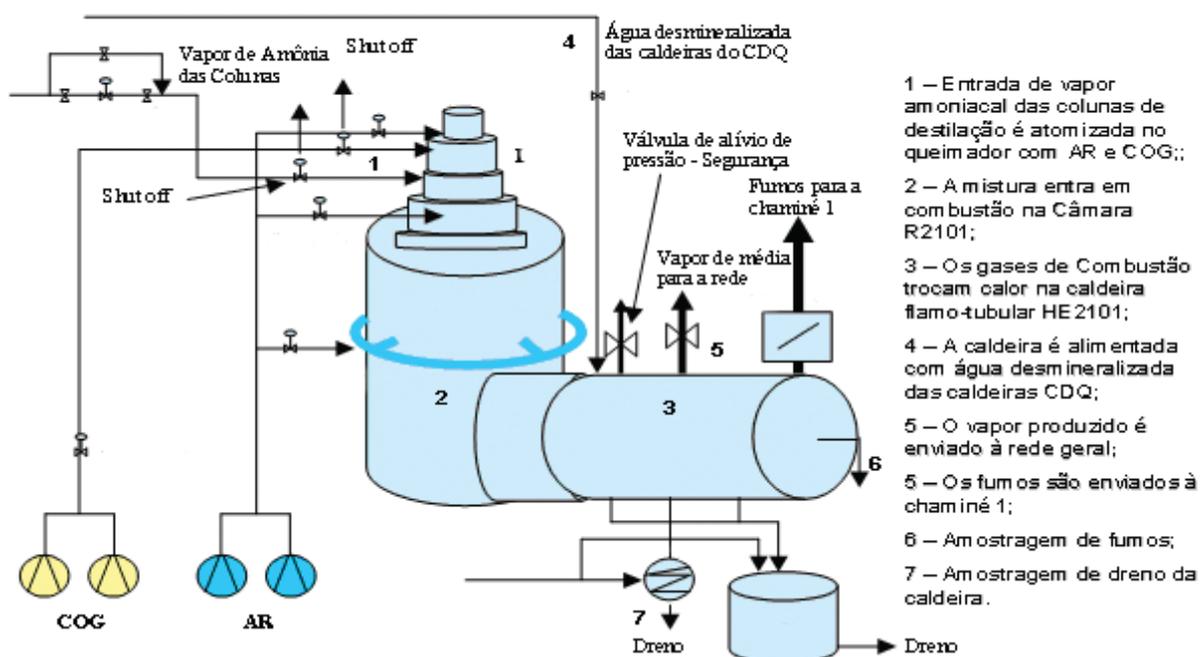


Figura 3.28: Sistema de combustão de vapor de amônia

### 3.2.1.1.1. Parâmetros Operacionais de Projeto da Unidade

Esta unidade tem a finalidade de incinerar os gases provenientes da lavagem do gás de coqueria (COG) e sendo a CST uma usina integrada energeticamente, o calor gerado é aproveitado na produção de vapor d'água. Os parâmetros de projeto que são seguidos pela operação são:

#### 1. Vapor de amônia, para combustão:

- vazão = 1.500 Nm<sup>3</sup>/h (seco);
- vazão = 3.300 Nm<sup>3</sup>/h (úmido);
- temperatura = 80 a 90°C;
- pressão = 1,1 bar abs.

#### 2. Vapor d'água:

- vazão = 8 t/h;
- temperatura = 310°C.

A importância desta unidade na usina é grande devido a sua característica de incineradora de gases, cujo custo de processamento é muito elevado. A geração de vapor d'água através do calor da incineração é um benefício indireto.

A existência de uma caldeira retirando calor dos gases queimados provoca um resfriamento rápido, e em certas situações, isto reflete na condensação de alguns dos produtos de combustão.

O sistema conta também com instrumentação para medir e controlar automaticamente a umidade do vapor amoniacal, a temperatura e a pressão no interior da câmara de combustão e as vazões de ar.

A vazão do vapor amoniacal não pode ser alterada, pois o resíduo é produzido por outras unidades e caso não seja incinerado em fluxo constante haverá problemas de armazenamento.

Um parâmetro importante da câmara de combustão é o limite de temperatura que os refratários suportam, que no caso é de aproximadamente 1400°C.

Atualmente há três entradas de ar que possibilitam um maior controle da combustão. O desconhecimento de quais seriam parâmetros operacionais eficientes gerou a necessidade deste trabalho, ou seja, o problema que faltava para fechar o estudo sobre controle de fornos.

### **3.2.1.2. Controle da Razão Ar/Combustível**

Para controlarmos a razão A/C é necessário conhecer qual o ponto ideal de funcionamento, isto é, neste caso da caldeira, a minimização do SO<sub>3</sub> formado por se tratar de uma substância corrosiva e de difícil absorção pelos métodos de tratamento de efluentes gasosos que serão implantados. Se a vazão dos reagentes fosse sempre a mesma, este seria um problema simples, contudo não é o que acontece, pois na prática, as vazões e proporções entre eles se alteram além do perfil térmico do forno, que depende da energia contida nos reagentes e da tirada de vapor pela caldeira.

Temos aqui um problema de determinação de “set point” e não de manutenção de um valor conhecido o que impossibilita o uso de técnicas de controle usuais como, por exemplo, o controlador PID (Proporcional, Integrativo e Derivativo) já que este se baseia na existência de um único “set point”.

A determinação de um ponto de trabalho exige a construção de um modelo matemático para o processo e sua posterior inversão, contudo, a complexidade deste modelo pode tornar inviável por causa do tempo computacional que o modelo pode exigir.

A elaboração deste modelo em todos seus passos é apresentada no capítulo 5. Nesta etapa abordamos a metodologia usada a partir dos resultados deste modelo.

### **3.2.1.3. Aproximação Neural do Modelo**

Para gerar uma rede neural que simule a planta, necessita-se de uma base de dados grande, onde diversas situações de operação distintas sejam representadas, contudo, o funcionamento do forno que alimenta a caldeira de vapores amoniacais não pode ser interrompido ou alterado de forma significativa. Isto impede o treinamento de uma rede neural com dados de processo, o que nos limita a dados que representam apenas pequenos trechos possíveis de operação, visto que o funcionamento da caldeira e seus pontos de ajustes (set points) seguem rígidos padrões operacionais. Para solucionar esta carência de dados, o modelo matemático do processo gerado por integração numérica, apesar de execução computacional moroso, sendo necessárias horas para simular apenas 1 segundo de funcionamento da planta, ganha papel essencial na geração de dados para a construção de um modelo neural, Figura 3.29.

No capítulo 5, mostraremos a construção de um modelo cinético onde a solução numérica para a simulação do processo de combustão teve um tempo de processamento muito longo, com aproximadamente 40 minutos para simular apenas um micro segundo ( $1 \mu s$ ), em um processador Intel Pentium 4, 512 Mbytes RAM, 2,8 GHz de clock. Apesar da lentidão no processamento, os resultados obtidos, comparados com análises químicas dos produtos, indicam erros da ordem de 5% entre o previsto pelo modelo e o medido.

Este percentual é considerado excelente para padrões industriais e assim o modelo cinético pode ser considerado como uma boa ferramenta para geração de dados para treinamento de uma rede neural que simule as reações químicas em tempo bem inferior ao modelo, a partir da integração numérica.

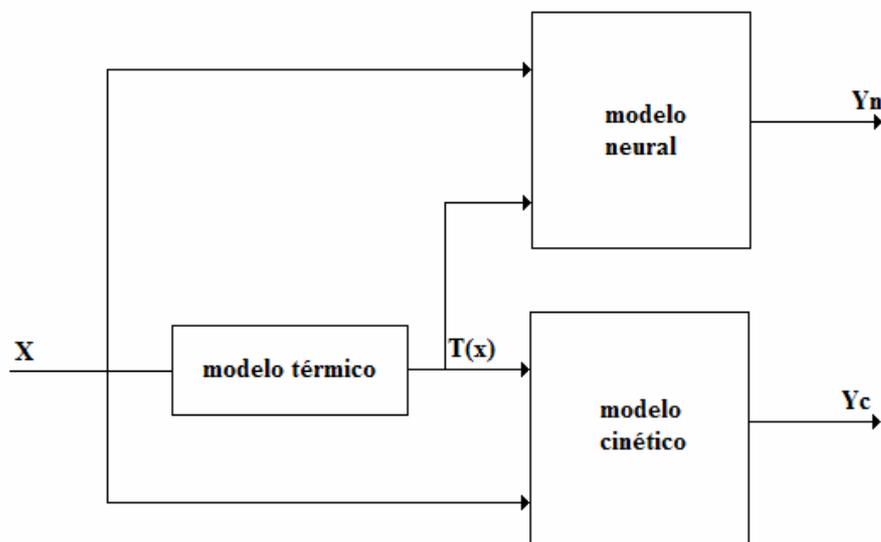
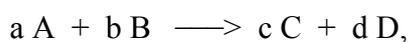


Figura 3.29: Esquema do modelo neural

O modelo térmico é de execução rápida, pois o calor gerado pode ser representado por equações cinéticas simplificadas de grande velocidade comparadas com o processo de formação de subprodutos que é governado pela cinética das reações mais lentas, assim, não há necessidade de sua incorporação na rede neural.

### 3.2.1.3.1. Estrutura da Rede Proposta

Desta forma, para uma etapa do tipo:



onde,

A, B, C e D  $\rightarrow$  são as espécies químicas;

e a, b, c e d → os coeficientes estequiométricos.

A taxa de consumo do reagente A é dada pela lei de ação das massas [JONES, 1993, LIÑÁN et al., 1993 e STRAHLE, 1993],

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f [A]^a [B]^b, \quad (07)$$

onde [A] é a concentração volumétrica da espécie A,  $d[A]/dt$  a taxa de consumo da espécie A e  $k_f$  a constante específica da reação, dada por

$$k_f = \alpha T^\beta \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (08)$$

O modelo cinético pode ser representado pelo seguinte conjunto de equações:

$$\dot{X} = AX,$$

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ \dots \\ x_n \end{bmatrix},$$

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{k,i=1}^{k=Neq, i=N} a_{11w} \cdot x_i & \dots & \sum_{k,i=1}^{k=Neq, i=N} a_{1mw} \cdot x_i \\ \dots & \dots & \dots \\ \sum_{k,i=1}^{k=Neq, i=N} a_{n1w} \cdot x_i & \dots & \sum_{k,i=1}^{k=Neq, i=N} a_{nmw} \cdot x_i \end{bmatrix}_{N \times N} \quad (09)$$

onde:

$k$  = reação química “ $k$ ”

Neq = número de equações químicas

N = número de espécies químicas

$x_i$  = concentração da espécie química “ $i$ ”

$$a_{i,j,k} = a_{ij} \cdot \alpha_k \cdot T^{\beta_w} \cdot \exp\left(-\frac{E_{0w}}{RT}\right),$$

$$a_{i,j} = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

Em nosso caso o Neq= 220 e N = 43, e encontramos termos  $a_{i,j,k} \cong \pm 10^{30}$ . Isto nos leva a um sistema de equações não-lineares, acopladas com alto grau de rigidez (derivadas tendendo a  $\pm\infty$ ) o que nos força a atuarmos com intervalo de tempo muito pequeno ao integrar numericamente.

### 3.2.1.3.2 Rede Neural Proposta 1

Pensando em usar uma rede neural, a primeira idéia seria uma rede com **43** entradas correspondentes ao número de espécies químicas e mais **4** intervalos referentes ao perfil de temperatura com 43 saídas (espécies químicas), conforme esquema na Figura 3.30.

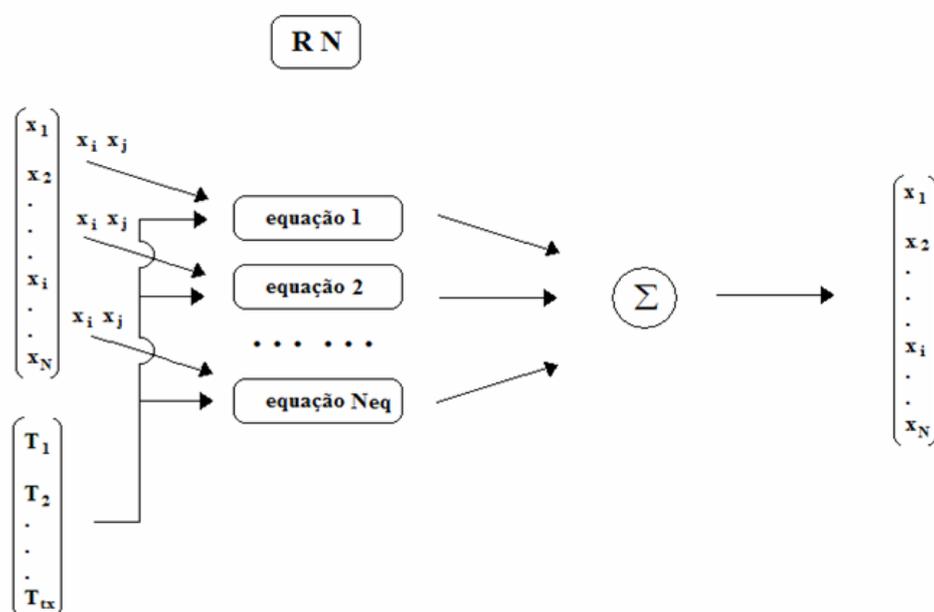


Figura 3.30: Esquema de dados de entrada e saída do modelo

Contudo, tal configuração, nos leva a treinar um conjunto de dados que cubra todos os espectros de variações na entrada.

Se considerarmos que cada espécie pode variar sua concentração entre (0..1) e que alterações na faixa de 1% nos fornecem informação suficiente para simularmos o modelo com a precisão desejada (5%), teremos que simular a rede para combinação de todos os valores possíveis.

Como a temperatura do forno varia entre 350 e 1400°C, e como as velocidades das reações não se alteram muito, com variações em torno dos 50°C, podemos considerar um intervalo (350..1400) com 42°C de variação, o que nos dá 25 pontos de temperatura.

Assim, o número total de treinamentos para rede será a combinação desses valores de entrada:  $N_{treino} = 25 \cdot 100^{43}$ . Esta ordem de grandeza cria uma impossibilidade de treinar uma rede com tantas entradas, com os recursos computacionais disponíveis.

Para tratar este problema, uma das alternativas seria o desacoplamento das equações, pois neste caso teríamos:

$$N_{treino} = 220.43 \cdot 100^2 = 9,46 \cdot 10^7,$$

onde:

número de equações cinéticas = 220;

número de espécies químicas = 43;

concentrações possíveis =  $(0.1, 0.2, \dots, 1.0) \times (0.1, 0.2, \dots, 1.0) = 100$ ;

número de espécies envolvidas em cada equação cinética = 2.

Esta é uma quantidade de valores bem inferior e de possível treinamento e assim a nossa rede se transforma num somatório de 43 redes em paralelo. A questão é saber se tal desacoplamento é possível e para isto, comparamos algumas simulações obtidas pelo modelo cinético com o da rede neural [LOPES et al., 2004, LOPES et al., 2005<sup>a</sup> e LOPES et al., 2005b].

No esquema da figura 15, cada módulo representado por *equação n* é uma rede neural independente que recebe apenas 2 variáveis de entrada referentes às concentrações das espécies químicas e mais as 25 variáveis de temperatura sendo que a saída de cada um desses módulos representa a concentração de apenas uma espécie química.

Como a função matemática que cada um dos módulos neurais deve representar é uma equação diferencial de primeira ordem com resultado sendo o somatório de funções exponenciais positivos ou zeros, montamos redes equivalentes para cada reação química elementar (figura 3.31), com camada escondida composta por 3 neurônios, com função de transferência log-sigmoid e a camada de saída por um neurônio com função de transferência linear chamado de purelin, no software utilizado (Matlab 6.5).

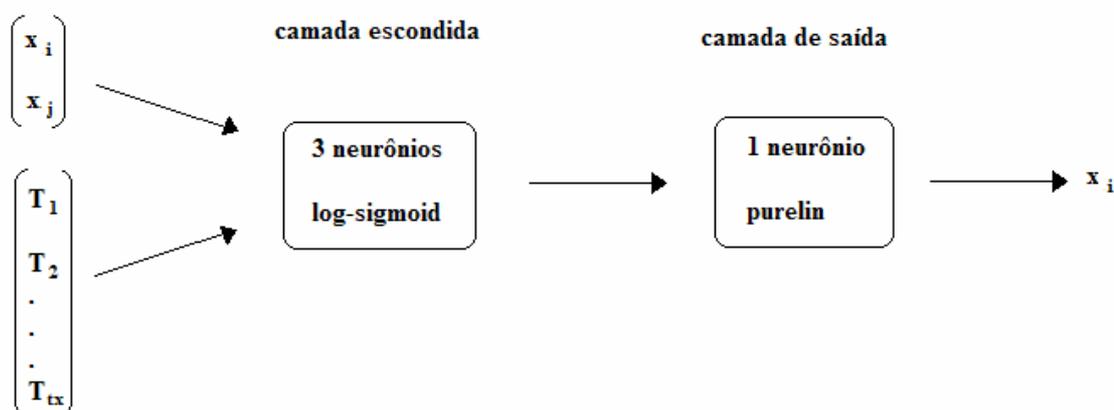


Figura 3.31: Rede neural para simulação de equação cinética

A rede usada é do tipo feedforward com treinamento em batelada do tipo backpropagation.

Dados de entrada para cada rede representada com o nome de *equação n*:

$$\mathbf{x}_i = (0.00, 0.01, 0.02, 0.03, \dots, 1.00)$$

$$\mathbf{T}(1..tx) = (400, 450, 500, 550, \dots, 1400)$$

A rigidez do sistema, observada pelas derivadas positivas ou negativas tendendo a infinito, indica que a formação ou extinção de determinada espécie é muito rápida. Isto provoca na integração numérica a necessidade de lidarmos com passos muito pequenos, acarretando em elevados tempos de simulação.

Uma das vantagens das redes neurais é que é possível trabalhar com passos bem maiores sem sair da convergência, pois a rede é treinada para seguir (simular) os valores que a integração numérica forneceria, permitindo que o modelo neural simule o processo em velocidades computacionais bem maiores que as conseguidas por integração numérica.

Apresentamos curvas da simulação numérica e da simulação neural para o conjunto de reações, Figuras 3.32 e 3.33:



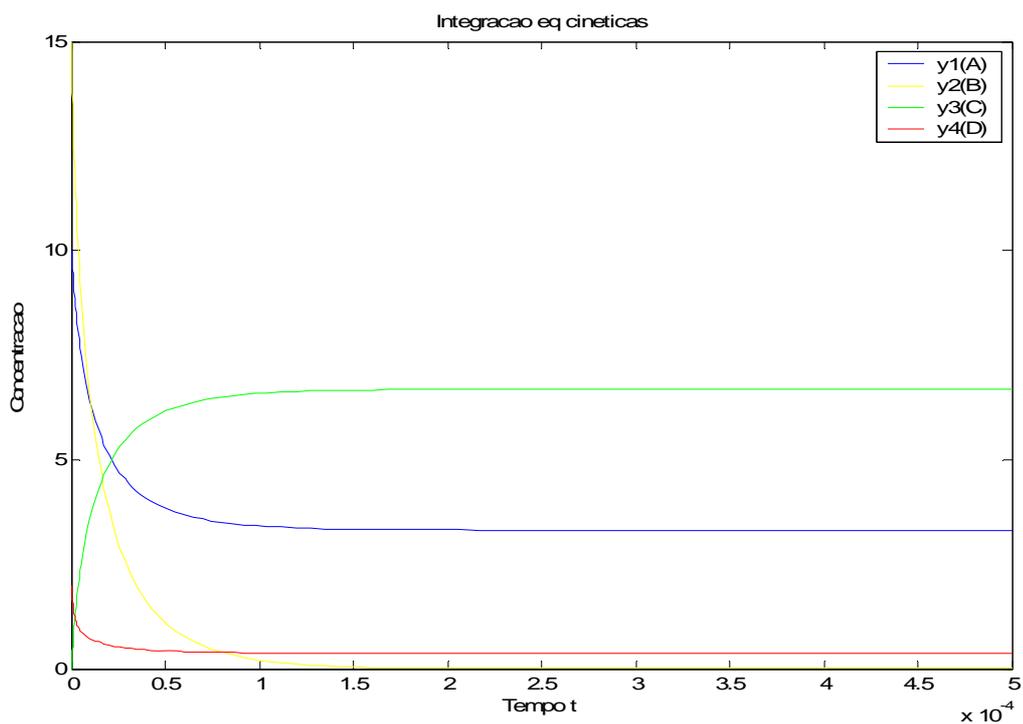


Figura 3.32: Simulação da integração numérica

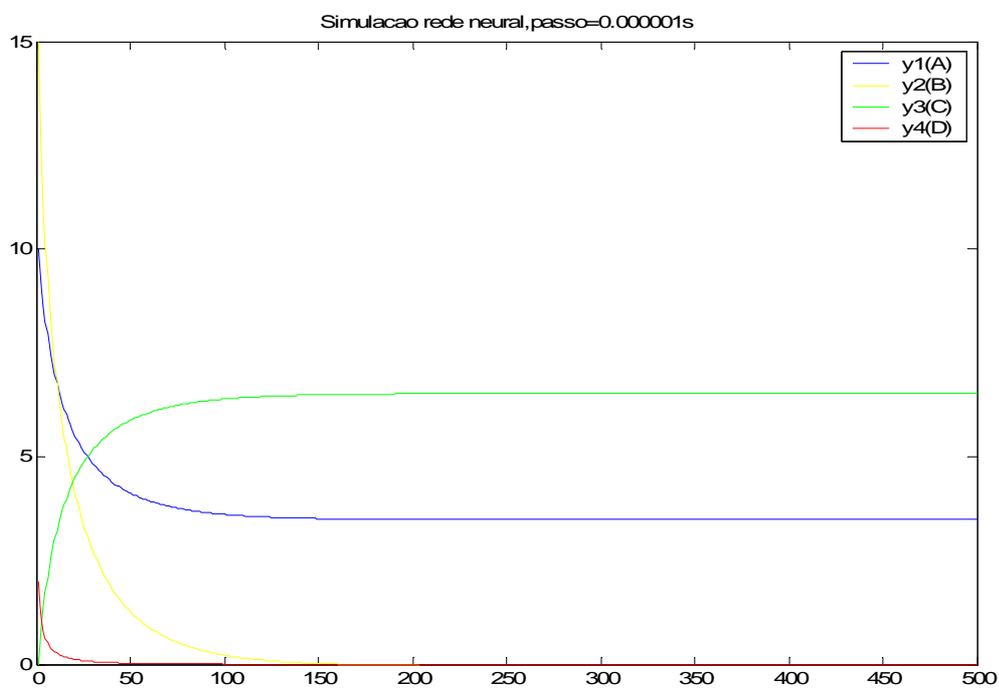


Figura 3.33: Simulação através da rede neural

Conforme podemos ver nas curvas acima que o modelo neural, com equações desacopladas, consegue representar muito bem o modelo cinético obtido por integração numérica, porém o desacoplamento deve ser feito tomando-se alguns cuidados em relação ao passo, mas este só afeta nos locais de derivadas muito inclinadas. Isto é, caso o passo seja grande em trechos de derivada alta, os valores obtidos não coincidem com o do modelo de integração numérica, contudo, mesmo assim, o erro é diminuído a percentuais menores que 5% em relação aos resultados finais, ou seja, o passo do modelo neural não influencia no resultado da reação química já concluída.

Apesar do modelo de rede neural testado fornecer grandes ganhos na velocidade computacional da simulação, para obtermos a saída após 6 segundos, que é o tempo médio de residência dos gases (combustível, vapor amoniacal e ar atmosférico) ainda é necessário uma quantidade grande de passos, pois o intervalo de tempo terá de ser menor do que o tempo de reação da maior parte das espécies químicas.

No caso da integração, chegamos a ter passos da ordem de  $10^{-30} s$  e no modelo neural usamos passos de  $10^{-7} s$ , reduzindo significativamente o tempo total de processamento, mas ainda muito alto para uso em tempo real, pois em cada passo de tempo, inúmeras operações matemáticas são efetuadas. Com esta redução, conseguimos simular 1 segundo em aproximadamente 30 minutos, dependendo da velocidade da reação química envolvida.

### **3.2.1.3.3. Rede Neural Proposta 2**

Para reduzir o tempo computacional de simulação do modelo cinético propomos outra estrutura de rede neural focada apenas nos resultados da combustão, sem a preocupação com estados intermediários, isto é, o modelo é treinado para dados correspondentes ao processo final de combustão.

Esta formulação é parecida com a proposta inicial, figura 3.30, refutada devido ao elevado número de casos para treinamento. Mesmo não havendo preocupação com a composição química intermediária, os dados de entrada, se não forem bem tratados, implicam em infinitas simulações.

A solução encontrada foi a filtragem dos dados assumindo as seguintes considerações:

1. Composição do ar é invariante e conhecida;
2. Composição do combustível (COG) é conhecida e com variação inferior a 5% por espécie química;
3. Composição do vapor amoniacal é conhecida e com variação inferior a 10% por espécie química;
4. Razão entre COG, vapor amoniacal e ar atmosférico é conhecida e pode variar no máximo 20% devido às condições de operação das unidades fornecedoras destes produtos;
5. O perfil de temperatura do forno é conhecido e pode variar no máximo 400°C dentro de uma faixa determinada, Figura 3.34, Esta variação é limitada por questões operacionais e ocorre devido a transferência de calor que ocorre na produção de vapor d'água.

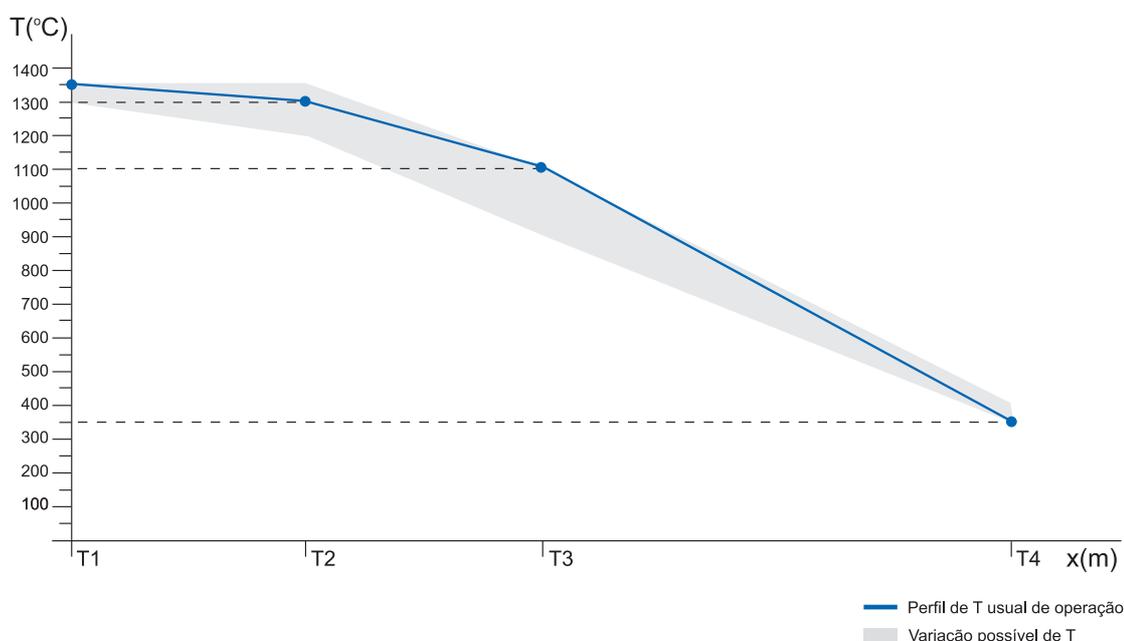


Figura 3.34: Campo de variação de temperatura

Com estas considerações e mais a despreocupação com espécies químicas intermediárias nosso problema reduz para:

### Dados de entrada X:

Vapor amoniacal:

$x_1 = \text{NH}_3 = (4.0, 4.2, \dots, 4.8, 5.0) \Rightarrow 6$  entradas ;

$x_2 = \text{H}_2\text{S} = (0.8, 1.0, \dots, 1.6, 1.8) \Rightarrow 6$  entradas ;

$x_3 = \text{H}_2\text{O} = (5.5, 5.7, \dots 6.3, 6.5) \Rightarrow 6$  entradas ;

COG:

$x_4 = \text{H}_2 = (4.5, 4.7, \dots 5.3, 5.5) \Rightarrow 6$  entradas ;

$x_5 = \text{CH}_4 = (1.4, 1.6, \dots 2.2, 2.4) \Rightarrow 6$  entradas ;

$x_6 = \text{C}_2\text{H}_4 = (0.08, 0.10, \dots 0.16, 0.18) \Rightarrow 6$  entradas;

$x_7 = \text{C}_2\text{H}_6 = (0.01, 0.03, \dots 0.09, 0.11) \Rightarrow 6$  entradas;

$x_8 = \text{C}_6\text{H}_6 = (0.05, 0.07, \dots 0.13, 0.15) \Rightarrow 6$  entradas;

$x_9 = \text{CO}_2 = (0.5, 0.6, \dots 1.4, 1.5) \Rightarrow 6$  entradas ;

Ar atmosférico:

$x_{10} = \text{N}_2 = (60, 62, \dots 68, 70) \Rightarrow 6$  entradas;

$x_{11} = \text{O}_2 = (10, 12, \dots 18, 20) \Rightarrow 6$  entradas ;

Gotas: (0, 2, 4, 6)  $\Rightarrow 4$  entradas

Temperaturas:

As temperaturas formam conjuntos para elaboração de perfis e assim para o conjunto (T1, T2, T3, T4) temos as seguintes possibilidades:

Perfil 1 : (1350, 1350, 1100, 350)

Perfil 2 : (1350, 1300, 1100, 400)

Perfil 3 : (1350, 1300, 1000, 350)

Perfil 4 : (1350, 1250, 1000, 400)

Perfil 5 : (1350, 1250, 1000, 350)

Perfil 6 : (1350, 1200, 900, 400)

Perfil 7 : (1350, 1200, 900, 350)

Perfil 8 : (1300, 1300, 1100, 400)

Perfil 9 : (1300, 1300, 1000, 350)

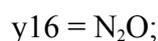
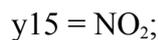
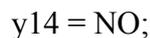
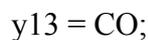
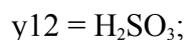
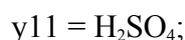
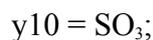
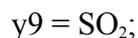
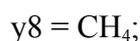
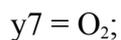
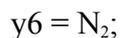
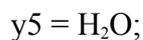
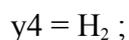
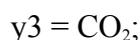
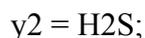
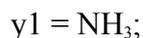
Perfil 10 : (1300, 1250, 1000, 400)

Perfil 11 : (1300, 1250, 1000, 350)

Perfil 12 : (1300, 1200, 900, 400)

Perfil 13 : (1300, 1200, 900, 350)

**Dados de saída Y:**



Com esta redução, o número de treinamento necessário será a permutação entre os valores de vapor amoniacal, COG, ar atmosférico e gotas em conjunto, pois a composição de cada um desses produtos varia muito pouco. Isto nos fornece o valor de  $6 \times 6 \times 6 \times 4 \times 13 = 11232$ . Este é um valor este de treinamento possível, porém ainda muito elevado, pois como cada conjunto de entrada demorou em torno de 5 horas para treinar cada um dos conjuntos. Este tempo não é fixo pois a convergência de cada conjunto depende do comportamento físico que representa, considerando todos corresponde a 6,4 anos de treinamento para todos 11232 conjuntos de entrada escolhidos.

#### 3.2.1.4. Resultados

As aproximações em redes neurais propostas pareciam promissoras quando testadas para casos com número reduzido de espécies químicas (4 espécies químicas genéricas) e equações cinéticas (2 equações também genéricas representativas do fenômeno), contudo se mostrou impraticável com maior quantidade de espécies químicas e equações devido ao tempo necessário de treinamento para o caso real.

## 4. ASPECTOS TECNOLÓGICOS DOS FORNOS PULSANTES

Devido à multidisciplinaridade do problema de combustão e da enorme gama de aspectos teóricos e práticos a serem analisados, o desenvolvimento de nosso trabalho demandou desde análises empíricas em protótipos de processo, de seu acionamento e sensoriamento, até estudos teóricos aprofundados de modelos, de aproximadores numéricos, neurais e fuzzy, além de estratégias complexas de controle.. O objetivo deste capítulo é documentar estes resultados aparentemente desconexos.

### 4.1. Modelo Matemático da Câmara de Ressonância

Partimos das Equações de Euler, que são derivadas das equações de Navier Stokes, sem o termo de viscosidade. Os dados experimentais mostram que para as velocidades e pressões encontradas em fornos, este procedimento não afeta significativamente os resultados visto que simplifica e acelera a solução numérica.

O fluxo unidimensional e sem geração de calor é representado por 3 equações de conservação:

*Conservação de MASSA*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

*Conservação de MOMENTO*

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = 0$$

*Conservação de ENERGIA*

$$\frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial x} + \rho c \frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

Que em forma compacta:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + A \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

com:

$$U = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho H - p \end{pmatrix}$$

$$A = \frac{\partial f}{\partial U}$$

$$f = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho u^2 + p \\ \rho u H \end{pmatrix},$$

onde:

$\rho$  = densidade do fluido;

$u$  = velocidade na direção do eixo  $x$  ;

$p$  = pressão;

$H$  = entalpia;

$t$  = tempo.

Solução numérica: esquema upwind com método Gudonov/Roe

O esquema upwind, Figura 4.1, discretiza a derivada espacial trazendo para o nó a informação que tínhamos no nó anterior, preservando a estabilidade mesmo na presença de descontinuidades.

Na discretização upwind a velocidade da onda é discretizada de acordo com o fenômeno analisado e depende da velocidade  $c$ , pois o meio antes da onda que se propaga com a velocidade do som no meio, não sofreu alteração em suas propriedades termodinâmicas. Assim, quando a onda se propaga no mesmo sentido do eixo  $x$ , temos  $c > 0$  e no caso da onda se propagando no sentido contrário,  $c < 0$ , as discretizações são distintas e da forma:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{U(j+1,i) - U(j,i)}{\Delta t}$$

para  $c > 0$  :

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{U(j,i) - U(j,i-1)}{\Delta x}$$

para  $c < 0$  :

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{U(j,i+1) - U(j,i)}{\Delta x}$$

$U$  = variável de estado;

$c$  = velocidade da onda;

$j$  = índice de tempo;

$i$  = índice de espaço.

Visualização:

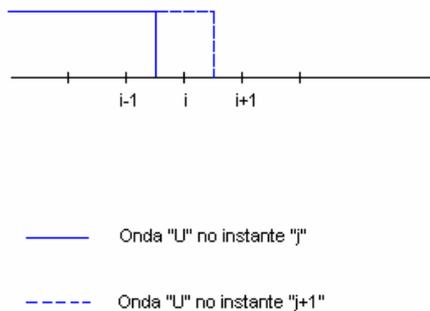


Figura 4.1: Esquema upwind

Suponhamos  $c \frac{\Delta t}{\Delta x} = 1$  e  $c > 0$

$$\frac{U(j+1,i) - U(j,i)}{\Delta t} = -c \left( \frac{U(j,i) - U(j,i-1)}{\Delta x} \right) \quad (11)$$

onde:

$$U(j+1, i) = U(j, i-1)$$

Ou seja, a informação caminha de acordo com a velocidade da onda, não importando o que tem pela frente.

Se usarmos uma discretização diferente, por exemplo:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{U(j, i+1) - U(j, i)}{\Delta x} \quad (\text{para } c > 0 \text{ e não } c < 0 \text{ como deve ser de fato})$$

Com as mesmas considerações, teremos:

$$\frac{U(j+1, i) - U(j, i)}{\Delta t} = -c \left( \frac{U(j, i+1) - U(j, i)}{\Delta x} \right) \quad (12)$$

onde:

$$U(j+1, i) = 2U(j, i-1) + U(j, i+1),$$

e neste caso, necessitaríamos usar informações da região onde a onda ainda não passou (nó  $i+1$ ) e que podem ser influenciadas pela descontinuidade.

Gudonov propôs um método para propagar as informações e este consiste em avaliar o valor das derivadas da função no meio dos intervalos, sempre seguindo o esquema upwind, de forma que as equações de conservação sejam mantidas. Desta forma, obtemos:

$$\frac{U_i^{j+1} - U_i^j}{\Delta t} = \frac{f_{i+1/2}^j - f_{i-1/2}^j}{\Delta x} \quad (13)$$

$$f_{i+1/2} = \frac{f_i + f_{i+1}}{2} - \sum_{i=1}^3 |\lambda_i| \partial w r_i$$

$$f_i = \begin{pmatrix} \rho_i u_i \\ \rho_i u_i^2 + p_i \\ \rho_i u_i H_i \end{pmatrix}$$

$$\lambda_i = \begin{pmatrix} u_i \\ u_i + c_i \\ u_i - c_i \end{pmatrix}$$

$$r1_i = \begin{pmatrix} 1 \\ u_{mi} \\ \frac{u_{mi}^2}{2} \end{pmatrix}$$

$$r2_i = \begin{pmatrix} 1 \\ u_{mi} + c_{mi} \\ H_{mi} + u_{mi} c_{mi} \end{pmatrix} \frac{\rho_{mi}}{2c_{mi}}$$

$$r3_i = \begin{pmatrix} 1 \\ u_{mi} - c_{mi} \\ H_{mi} - u_{mi} c_{mi} \end{pmatrix} \frac{\rho_{mi}}{2c_{mi}}$$

$$c_m^2 = (\gamma - 1) \left( H_m - \frac{u_m^2}{2} \right)$$

Onde  $\lambda_i$  e  $r_i$  são os autovalores e autovetores da matriz **A** linearizada entre cada célula (i,i+1), sendo o índice **m** referente aos valores médios (média ponderada quadrática), e:

$m$  = valores médios entre as células (i,i+1)

$$\delta w = \begin{pmatrix} \delta \rho - \frac{\delta p}{c_m^2} \\ \delta u + \frac{\delta p}{\rho_m c_m} \\ \delta u - \frac{\delta p}{\rho_m c_m} \end{pmatrix}$$

com:

$$\delta u_{i+1/2} = u_{i+1} - u_i$$

$$\delta \rho_{i+1/2} = \rho_{i+1} - \rho_i$$

$$\delta p_{i+1/2} = p_{i+1} - p_i$$

$\delta w$  é a amplitude de cada uma das ondas

- *Condição da fronteira*

A consideração de propagação unidimensional implica em erro nas condições de fronteira, pois o comportamento do fluxo entrando no duto (inflow) e saindo (outflow) apresenta características multidimensionais principalmente no inflow, Figura 4.2.

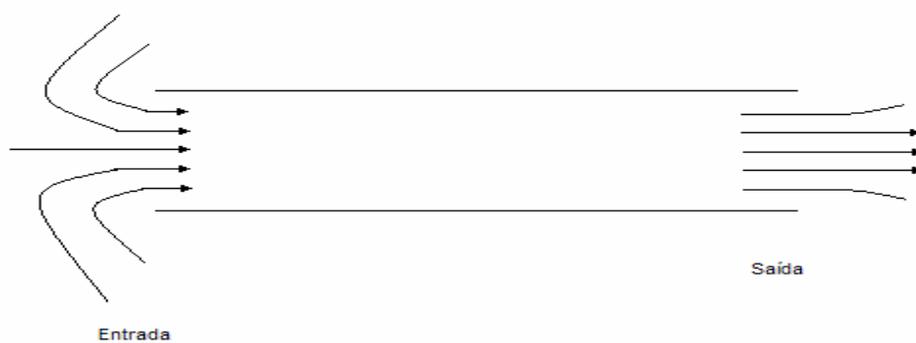


Figura 4.2: Diferença entre linhas de fluxo da entrada e saída

#### 4.1.1. Condição de Pressão nas Bordas

De acordo com [FERREIRA,1997], o comprimento de ressonância de um tubo aberto nas extremidades deve ser acrescido de um comprimento aparente. E assim temos:

$$Wr = \frac{c}{L + \delta L} \quad (14)$$

$$\delta L = \frac{D}{8},$$

onde:

$Wr \rightarrow$  frequência de ressonância;

$L + \delta L \rightarrow$  comprimento aparente (depende da frequência);

$\delta L \rightarrow$  acréscimo no comprimento;

$D \rightarrow$  diâmetro do tubo.

Considerando a variação do perfil de temperatura e sabendo que a velocidade do som é uma função da raiz quadrada da temperatura absoluta e da massa específica da forma:

$$c = \sqrt{\gamma \cdot \frac{RT}{Mol}}, \quad (15)$$

com:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

onde:

$c =$  velocidade do som no fluido;

$C_p =$  calor específico a pressão constante;

$C_v =$  calor específico a volume constante;

$R =$  constante universal do gases;

$T$  = temperatura absoluta do fluido;

$Mol$  = massa molecular de um mol do fluido

E não esquecendo que tanto a densidade como a temperatura não são constantes, a elaboração de um modelo matemático não linear torna-se de grande utilidade.

Este acréscimo em condições de ressonância é justificado pela Figura 4.3. A onda de pressão continua se propagando quando sai do tubo e isto provoca frequência de ressonância, referente a um tubo aberto ideal de maior comprimento.

A análise é válida para o caso da saída onde a onda diverge lentamente, mas na entrada a pressão atmosférica atua por todos os lados provocando uma alteração súbita na pressão do contorno durante esta etapa.

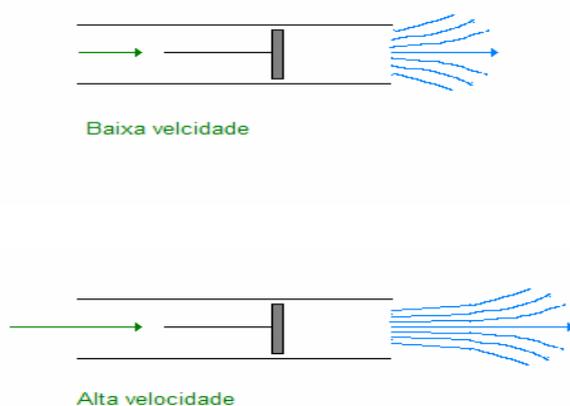


Figura 4.3: Comprimento aparente do duto depende da velocidade do fluxo

Modelar este fenômeno é fundamental para o seu funcionamento correto. A abordagem adotada foi a de trazer o efeito tridimensional para uma única dimensão.

O ar atmosférico tem a capacidade de responder a qualquer modo de vibração, ou seja, ele atua como uma mola de constante elasticidade variável, pois a parte dele que responde a um movimento é proporcional à potência do atuador, como exemplifica a figura 4.3.

A região da atmosfera que reage ao movimento depende da atuação, o que significa que a quantidade de massa que atua como mola varia com o movimento e desta forma também a constante elástica da região envolvida.

Tal característica impõe grandes dificuldades na modelagem de fenômenos que interagem com a atmosfera. Quando tratamos com efeitos de superfícies sólidas, como por exemplo, a vibração de uma asa no ar, desprezamos este tipo de efeito na maioria das análises e lidamos apenas com as constantes elásticas dos materiais das asas (estudos mais complexos são feitos em aeroelasticidade).

No caso da vibração do ar num duto, o meio atuador é o próprio ar e desta forma, este tipo de análise deve ser considerado. Neste estudo, tentamos elaborar uma interação, a mais simples possível, que sirva aos nossos propósitos unidimensionais.

Assim, a condição de fronteira proposta e com resultados satisfatórios na execução do modelo:

- Onda saindo:

A pressão de ressonância atinge valor idêntico ao da pressão atmosférica a partir da sugestão de [SHAPIRO, 1983] em  $\Delta L = D/8$ , e com isto a pressão na borda cai em velocidade maior do que cairia no interior do duto.

- Onda entrando:

Aqui, a atmosfera preenche rapidamente a lacuna deixada pela onda que acabou de sair elevando a pressão na borda quase que instantaneamente para o valor da pressão atmosférica. Com tais considerações, o modelo matemático proposto explica o fenômeno da pulsação quando há aquecimento interno e gravidade presente.

Se simularmos sem a gravidade ou com aquecimento fora dos locais indicados por Rijke, o fenômeno da ressonância não ocorre.

## **4.2. Aspectos Construtivos de Fornos Pulsantes**

Para estudo mais detalhado das técnicas de controle em fornos pulsantes construímos diversas unidades instrumentadas com o intuito de verificar a aplicabilidade dos conceitos, diante de fenômenos agressivos, típicos de unidades de combustão:

- temperatura elevada
- ruídos elétricos
- ruídos mecânicos

Condições que encontramos nas unidades de secagem de café e na Estação de Tratamento de Esgoto – ETE – UFES onde tivemos oportunidade de realizar nossos experimentos.

Podemos dividir este processo de controle em 4 etapas:

1. Aquisição de dados
2. Atuação
3. Localização dos sensores e atuadores
4. Calibração

### **4.2.1. Aquisição de Dados**

#### Temperatura

Para medir a temperatura usamos termopares tipo “K” com 3mm de diâmetro e proteção de aço inox 304.

#### Pressão

A escolha do sensor de pressão merece comentários mais detalhados. Pensando sempre em baixo custo e tratando-se de ondas acústicas, inicialmente testamos microfones de eletreto que se mostraram muito úteis na avaliação qualitativa e rápida do fenômeno, pois a captação de seu sinal não exige circuitos eletrônicos complicados de forma que a onda de pressão pode ser facilmente visualizada no osciloscópio. Seu uso foi descartado por causa da saturação

mecânica em baixo nível de pressão: Microfones são feitos para medir variações de pressão em níveis muito baixos saturando, com os níveis de pressão usuais em combustão pulsante.

A segunda escolha foi o uso de sensores piezo-resistivo da Motorola, também de baixo custo (aproximadamente US\$15,00 cada). Estes sensores podem ser especificados com amplificação interna ou não.

Como a menor pressão de fundo de escala é de 10kPa (0,1 atm) e as pressões que desejamos medir são em torno de 10Pa, é necessário trabalhar com ganhos de amplificação de até 10.000 vezes. Isto pode ser um grande problema no caso de sensores com saída amplificada, pois todos apresentam *offset* que acaba por ser amplificado, saturando o sistema.

Fizemos alguns circuitos para eliminação deste *offset*, mas verificamos que a temperatura o afeta e complica seu uso.

A escolha final foi o MPX2010 da Motorola que fornece saída diferencial. Neste, deve-se ter atenção no aterramento, filtragem e blindagem, pois como a frequência de ressonância do forno varia entre 60-120Hz, e como tudo em nosso redor está vibrando a 60Hz por causa da rede elétrica (até o ar atmosférico possui este espectro), corre-se o risco de mascaramento do sinal. Conseguimos trabalhar com ganhos superiores a 20.000.

### Velocidade de fluxo

O forno pulsante que foi dedicado atenção em respeito à aquisição de dados teve o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) como combustível com vazões muito baixas. Em se tratando de ondas, os sensores de velocidade baseados em queda de pressão poderiam não atender, visto que todos são calibrados em função da equação de Bernouille, que em sua dedução estabelece que o fluxo deva representar um regime permanente, o que certamente não era o caso.

Partimos para o uso experimental de sensores de ultra-som conforme Figuras 4.4 e 4.5.



Figura 4.4: Sensor de velocidade com emissor (vermelho) e receptor (azul) de ultra-som usado para medir vazão de GLP



Figura 4.5: Sensor de velocidade do ar de combustão com emissor e receptor de ultra-som piezo elétrico.

O uso de sensores de ultra-som se mostrou uma alternativa barata e precisa, porém o uso automático requer mais investigações, pois o sensor emite um trem de pulsos que é recebido de forma progressiva em termos de amplitude. Desta forma, determinar o tempo de transporte da onda é fácil quando observamos num osciloscópio, mas de tratamento não trivial quando se deseja fazê-lo automaticamente. Como o assunto não era o foco da tese, usamos o osciloscópio para calibração manual da relação A/C e a partir daí, não mexemos mais.

#### Sensor de ionização

O uso da medida de ionização [HOWLETT, 1999] é uma proposta para continuação deste trabalho, que tem como um dos objetivos mostrar ou não sua utilidade através de simulações de um modelo da planta com um controlador fuzzy. Este tipo de sensor permite determinar a ocorrência de ionização que é característico do processo das reações químicas que ocorrem durante a combustão. Com isto será possível melhorar o modelo incluindo informações sobre o volume da chama, assim como a caracterização da geração de calor.

#### 4.2.2. Atuação

##### Fluxo de ar

O ar para combustão foi fornecido por 04 ventiladores DC-12V-27W com velocidade controlada por PWM.

##### Fluxo de gás

Controle manual da válvula da botija de gás.

##### Onda de pressão

Usamos um alto-falante de 115W RMS-4 $\Omega$ , denominado como subwoofer, por responder a ondas de baixa frequência.

#### 4.2.3. Localização dos Sensores e Atuadores

Sabemos que a pressão da onda estacionária dentro de um tubo aberto é máxima no meio do duto ou ligeiramente deslocada à jusante do fluxo no caso do forno de Rijke, pois a região inferior é de temperatura menor do que a região superior, porém esta diferença é bem pequena.

Sendo assim, para maior eficiência, posicionamos o alto-falante no meio do duto, mas o calor o danificou como podemos ver na Figura 4.6.



Figura 4.6: Alto-falante no meio do duto

A idéia de afastá-lo um pouco mais foi imediata e assim montamos a configuração conforme Figura 4.7, e que não deu certo, pois criamos um novo modo de oscilação, isto é, tínhamos um tubo aberto na vertical e outro fechado em um dos lados na horizontal. Resultado interessante, mas fora do escopo do projeto.



Figura 4.7: Alto-falante afastado

A configuração final foi obtida com sucesso Figura 4.8, posicionando o alto-falante abaixo da região de queima. Esta não é incentivada pela literatura, mas se mostrou viável e eficiente, pois mesmo havendo perda de eficiência na onda gerada pelo alto-falante, o resultado ainda foi muito satisfatório e sem grandes problemas de manutenção, já que a atenuação da onda de pressão quando comparada com o posicionamento na parte central do duto, situa-se em torno

de apenas 30% e como o custo da geração da onda de pressão representa menos de 1% da potência do forno, esta configuração é viável.



Figura 4.8: Configuração final do forno pulsante com sensores de pressão, temperatura, ventilador e alto-falante posicionados

### Condicionamento de sinais

Para aquisição de dados foi necessário um sistema de condicionamento de sinais compreendendo filtros e amplificadores, Figura 4.9 , uma placa PCI para entrada e saída de dados num PC e um sistema de controle manual paralelo.

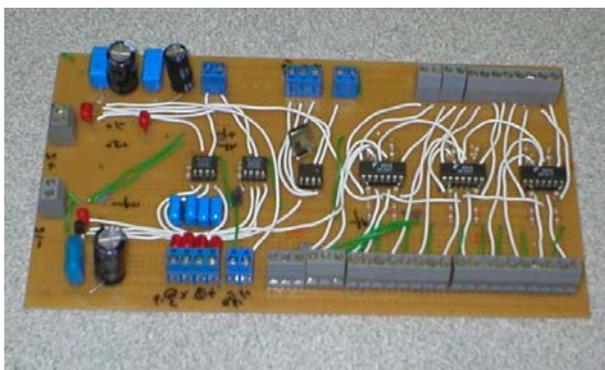


Figura 4.9: Placa para filtragem e amplificação dos sinais provenientes dos sensores de temperatura, pressão e ultra-som, incluindo também gerador de onda senoidal para alto-falante.

Os ensaios foram realizados com controle manual, através da visualização das curvas de pressão no osciloscópio e das temperaturas no computador, que serviu também para salvar os dados. Apesar do controle manual, a estrutura montada permitiu que o computador fizesse o controle automaticamente, Figura 4.10 já que os dados além de serem visualizados eram tratados e salvos no computador comunicando com o processo através de uma placa de aquisição de dados.



Figura 4.10: Controle manual dos ensaios

#### 4.2.4. Calibração

##### Temperatura

Os termopares utilizados foram colocados em banho de água fervente e o desvio observado ficou dentro da faixa especificada pelo fabricante, 1% do valor medido.

##### Pressão

O sensor MPX2010 é calibrado de fábrica e foi usado como referência para correlação entre a potência do alto-falante e a pressão por ele gerada.

Fizemos também a medição da atenuação da onda de pressão ao longo do tubo e para distância de 40 cm que foi a necessária para protegê-los do fluxo de calor. A atenuação encontrada foi menor que 1% e, portanto desprezada, validando o resultado obtido pelo modelo matemático (capítulo 4.1) que indicou o mesmo comportamento.

## 5. MODELO MATEMÁTICO DO FORNO CONVENCIONAL

Para o estudo experimental de fornos convencionais usamos a caldeira de vapores amoniacais da CST que nos permitiu comparar modelos gerados com dados de processo.

### 5.1. Modelo Térmico

O modelo térmico se faz necessário para determinação do perfil de temperatura, Figura 5.1, o qual as espécies químicas são submetidas, pois a velocidade em que cada etapa de reação se processa depende fundamentalmente da temperatura. Como as reações ocorrem em meio muito turbulento e as espécies químicas envolvidas estão no estado gasoso, podemos considerar o sistema homogêneo na seção, de forma que o perfil passa a ser unidimensional. Como há presença de termopares ao longo do percurso dos gases, a confiabilidade do modelo pode ser verificada à medida que obtivermos um perfil de temperatura linear em 3 etapas:

1. Percurso entre queimadores e injeção secundária de ar
2. Percurso entre injeção secundária de ar e entrada da caldeira
3. Região dos trocadores de calor (geração de vapor)

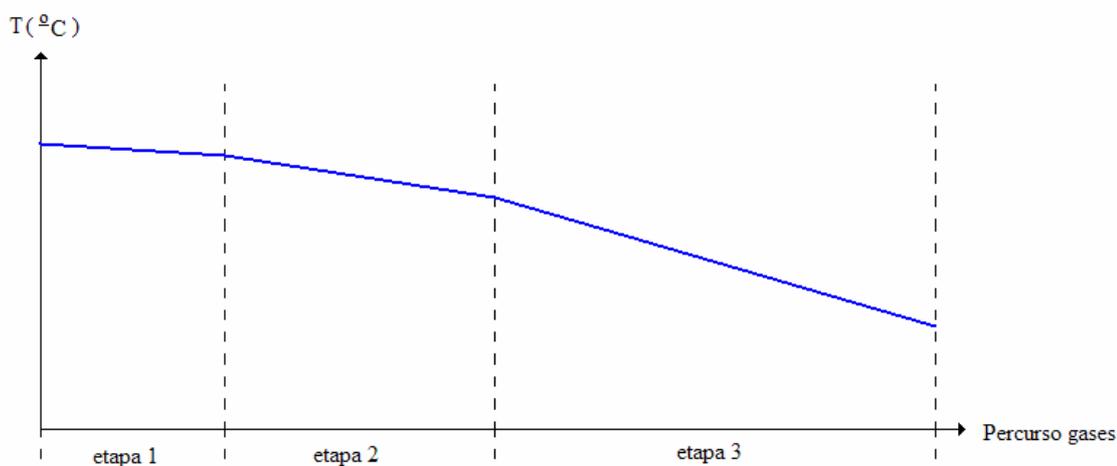


Figura 5.1: Perfil térmico longitudinal do forno incluindo caldeira

No caso do modelo térmico, usamos um programa computacional de equilíbrio químico (NASA-SP/273) [GORDON et al., 1971]. As temperaturas de chama adiabática fornecidas pelo programa (iguais ao de nosso modelo) foram muito próximas às verificadas experimentalmente na entrada do combustor, para diferentes razões ar/combustível, conforme pode ser verificado na Tabela 3. Desvios podem ser explicados pelo fato do processo não ser totalmente adiabático, assim como, devido a pequenas variações na composição do vapor amoniacal, típico de processos industriais.

Obteve-se a seguinte composição média para o vapor de amônia: 41% NH<sub>3</sub>, 10% H<sub>2</sub>S e 49% H<sub>2</sub>O, em base volumétrica.

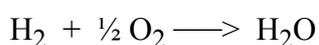
**Tabela 3 Temperatura de chama adiabática (K)**

Valor medido	Valor simulado	Erro (%)
1543	1585	2,7
1653	1729	4,6
1573	1679	6,7
1543	1672	8,4
1653	1751	5,9

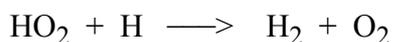
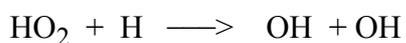
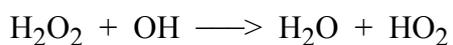
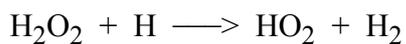
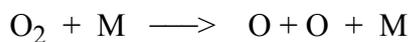
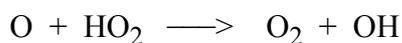
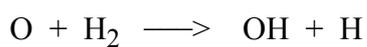
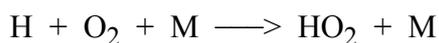
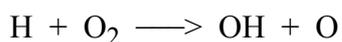
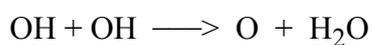
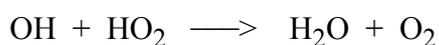
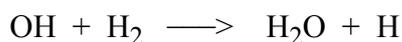
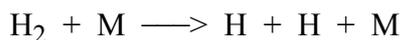
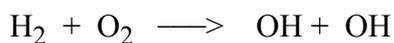
## 5.2. Modelo Cinético

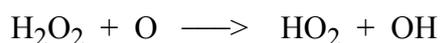
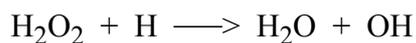
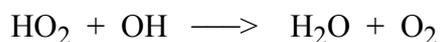
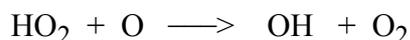
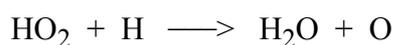
### 5.2.1. Princípios de Cinética Química

Cinética química é o estudo do comportamento das reações químicas no que se refere às variáveis e etapas que interferem na velocidade. Ao representarmos uma reação como a da queima do hidrogênio:



Estamos representando apenas a etapa inicial e a final. Geralmente muitas etapas intermediárias, tanto no nível atômico como molecular, são responsáveis pela velocidade final do processo. Para o caso acima, podemos considerar as seguintes etapas [FRENKLACH et al., 1981, MILLER et al., 1981, MILLER et al., 1983 e SILVER, 1983]:

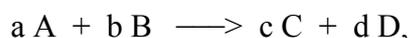




Nas reações acima, M é outro corpo que interfere na reação, podendo ser uma molécula de nitrogênio, uma parede como as que delimitam o forno, ou seja, qualquer obstáculo físico que proporcione um choque.

A determinação das diversas etapas envolve cuidadosos e complexos experimentos, como também considerações teóricas que, para muitos casos, ainda não se completaram. Contudo, para aplicações práticas de engenharia, muitos mecanismos podem ser utilizados com uma razoável aproximação.

A formulação cinética a partir do conhecimento dessas etapas baseia-se no fato de que átomos e moléculas necessitam colidir para reagirem, sendo a probabilidade de colisão proporcional às densidades ou concentrações. Consideram-se apenas as colisões entre dois e três corpos, pois a probabilidade de quatro ou mais corpos se chocarem simultaneamente é muito pequena. Desta forma, para uma etapa do tipo:



onde,

A, B, C e D → são as espécies químicas;

a, b, c e d → os coeficientes estequiométricos.

A taxa de consumo do reagente A é dada pela lei de ação das massas [JONES, 1993, LIÑÁN et al., 1993 e STRAHLE, 1993],

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f [A]^a [B]^b, \quad (07)$$

onde  $[A]$  é a concentração volumétrica da espécie A,  $d[A]/dt$  a taxa de consumo da espécie A e  $k_f$  a constante específica da reação, dada por

$$k_f = \alpha T^\beta \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (08)$$

onde  $E_0$  é a energia de ativação da reação,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura absoluta,  $\alpha$  é o fator de frequência e  $\beta$  um fator de correção devido às atrações moleculares de gases não ideais.

A equação (08) foi originalmente proposta por Arrhenius através de formulação empírica. Atualmente, obtém-se a mesma expressão com as técnicas da termodinâmica estatística, utilizando-se de uma distribuição energética desenvolvida por Maxwell-Boltzmann sobre a probabilidade de um evento ocorrer [BAMFORD et al., 1969].

### 5.2.2. Construção do Modelo Matemático

De acordo com as equações (07) e (08) para resolver um problema de cinética é necessário conhecer as temperaturas, as concentrações e as etapas intermediárias das reações em questão. Com isto, constrói-se um sistema de equações diferenciais ordinárias, de primeira ordem, acopladas, não-lineares.

O problema de determinação de temperaturas e concentrações é extremamente complexo, pois a cada passo de tempo é necessário resolver as equações de Navier Stokes, as equações de energia e o sistema de equações cinéticas, a partir da equação (07). Considerando a elevada turbulência do escoamento no interior da câmara de combustão e da caldeira, a mistura foi tomada como homogênea, com isto eliminam-se as equações de movimento, o que simplifica significativamente o problema [LIÑÁN et al., 1993]. Adicionalmente, o perfil de temperatura,

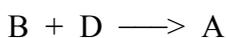
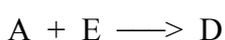
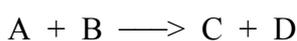
que seria dado pelas equações de energia, foi obtido de medidas com termopares instalados no sistema.

O modelo, então, enfoca os aspectos cinéticos, considerando a influência do maior número possível de espécies no mecanismo final de formação dos produtos pesquisados. Da bibliografia pesquisada [FRENKLACH et al., 1981, MILLER et al., 1981, MILLER et al., 1983 e SILVER, 1983] foram consideradas 220 reações elementares, listadas no Apêndice I, que participam do processo de combustão do vapor amoniacal, envolvendo as seguintes substâncias básicas:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ .

O interesse maior do projeto é a identificação dos mecanismos de formação dos óxidos de enxofre, dos sulfatos e dos óxidos de nitrogênio.

Das 220 reações utilizadas, um total de 43 espécies químicas diferentes foram identificadas. Para gerar o modelo, obteve-se uma matriz 43x43 de alto grau de rigidez devido à grande diferença de velocidade de formação observada entre cada uma das espécies. A matriz formada encontra-se no Apêndice II.

O algoritmo utilizado foi o seguinte. Considerando, por exemplo, as reações:



Temos:

$$d[A]/dt = -k_a [A][B] - k_b [A][E] + k_c [B][D]$$

$$d[B]/dt = -k_a [A][B] - k_c [B][D]$$

$$d[C]/dt = +k_a [A][B]$$

$$d[D]/dt = +k_a [A][B] + k_b [A][E] - k_c [B][D]$$

$$d[E]/dt = -k_b [A][E]$$

O sistema de equações obtido mostrou-se um problema muito especial. Para resolvê-lo utilizou-se alguns *softwares* numéricos consagrados [VETTERLING, 1992]. O problema é

resolvido até a convergência para cada passo de tempo. Como a temperatura muda em função do tempo, um novo passo representa um novo problema.

### 5.2.3. Aplicação do Modelo

As simulações são feitas seguindo o algoritmo:

1. As medições fornecem os percentuais e concentrações volumétricas do vapor amoniacal.
2. Este vapor ao entrar no incinerador entra em contato com o ar de combustão, tendo sua temperatura elevada até a temperatura de chama, o que altera a concentração inicial devido tanto ao efeito da diluição com o ar como pela diminuição de densidade. É, portanto, necessário corrigir as concentrações iniciais de acordo com a fórmula:

$$C' = \frac{T_0 X Q_c}{V_0 T_c Q_t} \quad (16)$$

onde  $C'$  é a concentração corrigida (moles/cm<sup>3</sup>),  $T_0$  a temperatura absoluta da condição de amostragem (K),  $T_c$  temperatura absoluta da chama (K),  $V_0$  o volume ocupado por 1 mol de gás em  $T_0$  (cm<sup>3</sup>),  $Q_c$  a vazão do vapor amoniacal (Nm<sup>3</sup>/h),  $Q_t$  a vazão total (vapor amoniacal + ar) (Nm<sup>3</sup>/h) e  $X$  a fração molar da espécie química.

A temperatura absoluta de chama ( $T_c$ ) pode ser medida ou calculada teoricamente [GORDON et al., 1971] e a pressão durante o processo é constante,  $P = 1,0$  atm.

3. Durante o primeiro estágio de queima considera-se a variação linear de temperatura, porém utiliza-se um valor médio de temperatura para o cálculo dos volumes. Assim, a variação de temperatura é considerada nas equações de cinética; contudo, a variação de concentração que esta provoca pelo efeito da alteração da densidade é desprezada.
4. O tempo de residência é calculado da seguinte forma:

$$\tau = \frac{3600 V_{cc}}{Q'_t}, \quad (17)$$

$$Q'_t = \frac{Q_t T_{cc}}{T_0}, \quad (18)$$

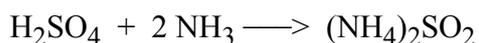
onde  $\tau$  é o tempo de residência (s),  $V_{cc}$  o volume da câmara de combustão ( $m^3$ ),  $Q'_t$  a vazão total corrigida para temperatura  $T_{cc}$  ( $m^3/h$ ) e  $T_0$  a temperatura absoluta da câmara de combustão (K).

5. Após o primeiro estágio de queima, ocorre a injeção de ar secundário. Com isto, os procedimentos listados dos itens 2 a 5 são refeitos, pois há diluição das concentrações, o que altera o processo de combustão. A temperatura após injeção do ar secundário é calculada teoricamente [GORDON et al., 1971] ou medida experimentalmente.

#### 5.2.4. Resultados

A formação do ácido sulfúrico, assim como dos sulfatos de amônio, é tanto maior quanto maior a produção do  $SO_3$ , pois a velocidade da reação acima é bastante alta em temperaturas inferiores a  $300^\circ C$ , havendo condensação do ácido.

Para temperaturas inferiores a  $245^\circ C$ , na presença de  $NH_3$  não oxidada, partículas de sulfato de amônio agregadas a água são emitidas dando uma coloração azulada aos gases de combustão, sendo formadas de acordo com a reação:



Para temperaturas inferiores a  $150^\circ C$ , na presença de  $NH_3$  não oxidada, sulfato ácido de amônio é formado, de acordo com a reação:

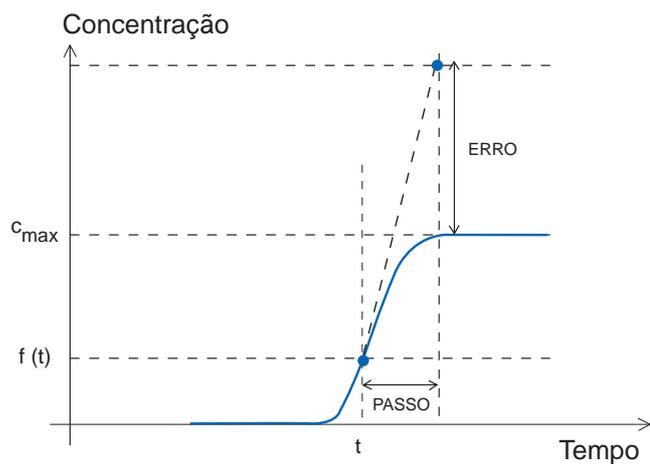


Depositando-se nas superfícies internas da chaminé, formando um sólido translúcido e de consistência pastosa que corrói o concreto. Tanto a condensação do ácido sulfúrico como a formação do sulfato ácido de amônio causam danos consideráveis ao meio ambiente e também ao equipamento, sendo este um dos principais motivos da modelagem cinética, objetivando-se o controle das emissões de modo e evitar a formação destes sulfatos.

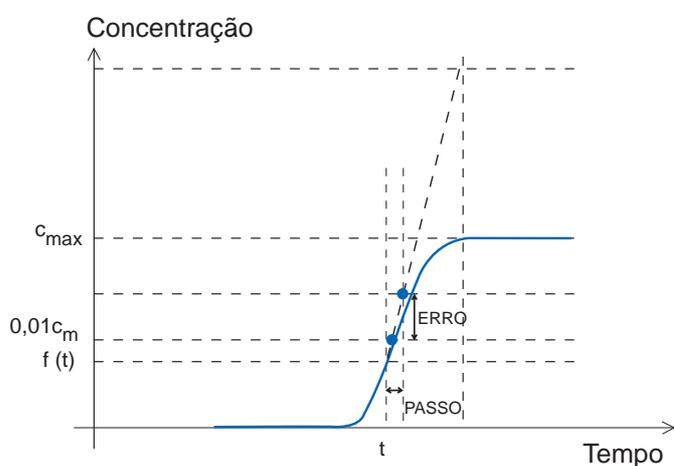
### **5.3. Modelo Matemático com Redutor de Passos Aplicado ao Modelo Cinético do Forno Convencional da CST**

O modelo matemático apresentado no capítulo 5, por conter derivadas com inclinações muito elevadas, chegando a  $\pm 10^{+30}$ , implicou em passos computacionais muito baixos, o que dificultou em muito a sua aplicação para simulações, pois o tempo requerido para sua execução foi grande demais, variando de 2 a 5 horas por simulação, dependendo dos dados de entrada.

Diante disto, desenvolvemos um método de aproximação, Figura 5.2, que permitiu maior velocidade computacional. Este se baseia no fato de que uma espécie química, por maior que seja a velocidade da reação em que ela participa, jamais poderá variar além de um determinado valor [LOPES et al., 2004, LOPES et al., 2005a e LOPES et al., 2005b].



$$f(t + \text{passo}) = f(t) + f'(t) \cdot \text{passo} = \text{erro}$$



$$\text{passo} = f'(x + \text{passo}) = f'(x) + c_{\text{max}}$$

Figura 5.2: Aproximação numérica adotada.

Desta forma, sempre que a derivada de uma equação cinética ultrapassar um valor pré-definido,  $\text{deri\_max}$ , que no nosso caso após inúmeros testes escolhemos  $\text{deri\_max} = \pm 1000$ , o seguinte algoritmo é usado:

Para uma reação do tipo:



$$|\text{deriv}| = [A][B]f(T)$$

Em que,

$|\text{deriv}|$  = módulo da derivada

[A] = concentração da espécie química A

f(T) = função da temperatura para cada reação química

**SE** |deriv\_max| > 1000

ang = deriv\_max

deriv\_max = 1000

**SE** [A] > [B]

[A] = [A] - (0,1\*deriv\_max\*passo/ang)\*[B]

[B] = [B] - (0,1\*deriv\_max\*passo/ang)\*[B]

[C] = [C] + (0,1\*deriv\_max\*passo/ang)\*[B]

[D] = [D] + (0,1\*deriv\_max\*passo/ang)\*[B]

**FIM SE**

**SE** [B] > [A]

[A] = [A] - (0,1\*deriv\_max\*passo/ang)\*[A]

[B] = [B] - (0,1\*deriv\_max\*passo/ang)\*[A]

[C] = [C] + (0,1\*deriv\_max\*passo/ang)\*[A]

[D] = [D] + (0,1\*deriv\_max\*passo/ang)\*[A]

**FIM SE**

**FIM SE**

**SE** |deriv\_max| < 1000

Solução numérica

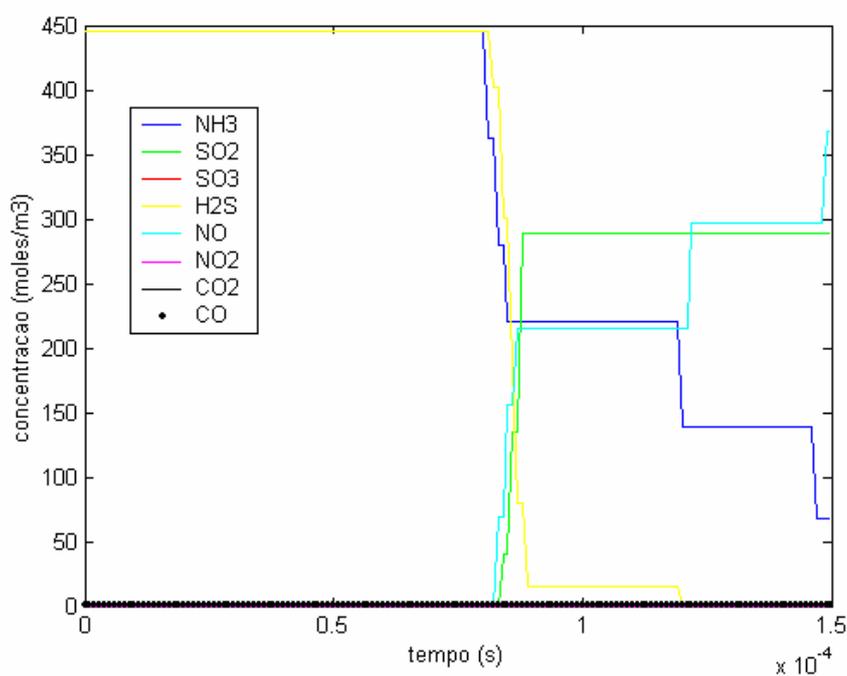
**FIM SE**

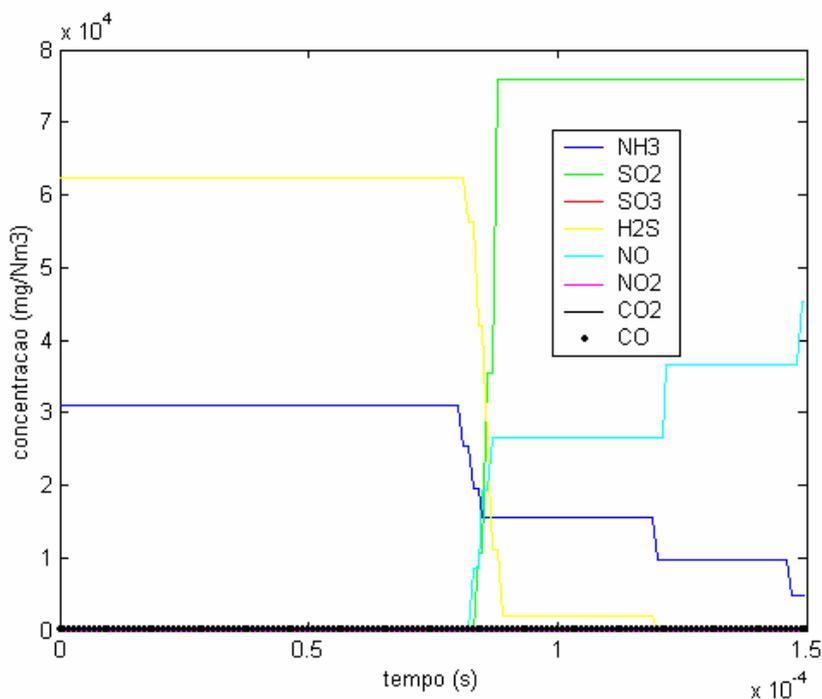
Uma mesma espécie pode estar participando de diversas reações, mas como na prática isto é impossível, sendo na verdade também uma aproximação matemática obtida pelo cálculo diferencial, para aplicar este algoritmo, antes classificamos cada uma das reações químicas separadamente por ordem de velocidade e assim aplica-se a aproximação em ordem decrescente de velocidade.

Este método induz a um pequeno erro no tempo total das reações e o resultado apresenta pequenas descontinuidades que diminuem com o aumento do valor de deriv\_max, porém este aumento implica em um aumento significativo no tempo de processamento.

Apesar de desvios no tempo de reação, as curvas indicam estarem coerentes, Figuras 5.3 e 5.4, pois as espécies químicas obtidas pelo modelo estão de acordo com o balanço de massa e estão de acordo com o esperado pelos operadores. Apesar de a CST ter contratado duas empresas distintas para coletar os dados, sua natureza corrosiva impediu o sucesso de tais análises.

Desta forma, contamos nossa avaliação é baseada no balanço de massa, na larga experiência dos operadores e dos efeitos indiretos dos gases gerados que são explicados de forma clara pelas simulações.





Figuras 5.3 e 5.4: Simulação com parâmetros reais de operação

A metodologia de redução de passos é uma forma de solucionar um problema que está sendo muito pesquisado em métodos numéricos que são chamados de multigrid. Ou seja, são problemas onde há a presença de fenômenos muito rápidos ao lado de outros muito lentos sem que nenhum deles possa ser desprezado. Esta ferramenta desenvolvida possibilita ações através de simulações, sem que seja necessário mudar o processo na planta e a continuação deste trabalho, poderá permitir que tais simulações sejam usadas para o controle do processo, fornecendo subsídios para alteração do “set point”.

### 5.3.1. Simulações

A partir de informações do corpo operacional, diversas condições possíveis foram simuladas, Figura 5.5 e Apêndice VII.

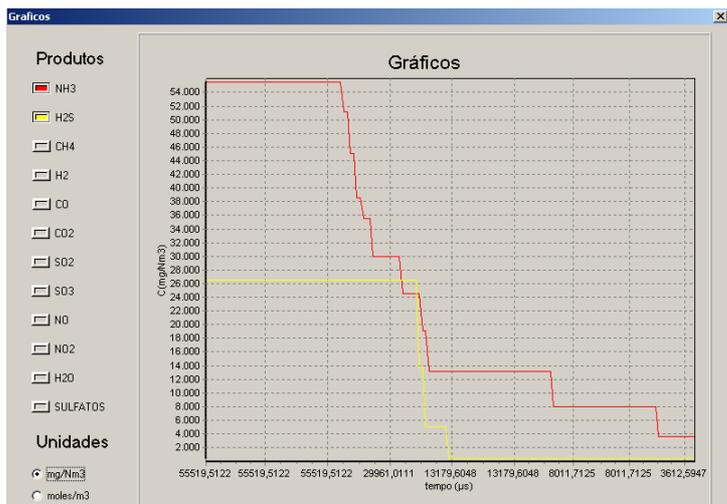


Figura 5.5: Simulação de combustão dos vapores amoniacais.

### 1. COG

O COG, usado para aumentar a temperatura da câmara, atua como um fator benéfico, pois diminui a formação do SO<sub>3</sub>, conforme podemos ver nas simulações realizadas, apêndice VII.

### 2. Ar secundário

A utilização de ar secundário também propicia a redução de menores níveis de SO<sub>3</sub>, porém com menor intensidade do que o COG.

### 3. Gotas de água

Este é o maior problema de todo o sistema. O H<sub>2</sub>S queima mais rapidamente do que o NH<sub>3</sub> e com isto, ao entrar em contato com o SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub>, formados pela queima do H<sub>2</sub>S, propicia a formação de sulfatos de amônia.

Estes sulfatos são sólidos que aderem às superfícies mais frias, tubulações e paredes e podem provocar problemas de entupimento e corrosão, pois muitos destes sulfatos são ácidos.

Parte destes sulfatos é expelida como material particulado pelas chaminés.

As gotas de água em forma líquida que entram no sistema estão com amônia dissolvida e como a evaporação é muito lenta, esta amônia só é liberada após boa parte do H<sub>2</sub>S já ter sido oxidado.

O resultado disto é maior formação de sulfatos e particulados com o aumento da proporção de gotas que entram no processo.

#### 4. Temperaturas

As temperaturas devem ser as mais altas possíveis quando se objetiva a diminuição de sulfatos e  $\text{SO}_3$ , mas esta temperatura é limitada pelo refratário.

O aumento de temperatura, entretanto, favorece o surgimento de maior teor de  $\text{NO}_x$ .

#### **5.3.2. Sugestões**

Para garantir a eliminação de todas as gotas e evitar o contato entre  $\text{NH}_3$  e  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$ , sugerimos a implantação de queimadores auxiliares que utilizem COG e localizados na região onde hoje é injetado o ar secundário (ar de resfriamento), poderemos assim chegar a níveis desprezíveis de sulfatos e também de  $\text{SO}_3$ .

## 6. CONCLUSÕES

Dentre as diversas contribuições deste trabalho, no amplo escopo de investigação definido, gostaríamos de ressaltar o nosso esforço na modelagem matemática de fornos em consonância com a possibilidade de instrumentação, com a finalidade de automatizar sistemas de combustão. Para ampliar a abrangência da abordagem, estudamos casos reais de sistemas distintos em aplicação e na forma de queima, incluindo a combustão pulsante, que é uma tecnologia que desponta com a possibilidade de promissoras aplicações.

Abordamos tanto no caso de combustão convencional como no de combustão pulsante, uma grande diversidade de aspectos necessários ao seu desenvolvimento, tais como uma modelagem mais precisa, utilizando técnicas analíticas e aproximadores neurais e fuzzy, a análise e síntese de controles avançados, com a implementação de simuladores na modelagem da cinética química que governa o processo de queima convencional da Caldeira de Vapores Amoniacais da CST. Trabalhamos também sobre os aspectos relativos ao projeto e a implementação de protótipos acabados de combustores pulsantes, com inovações sobre as configurações e as tecnologias de atuação e de instrumentação. As contribuições no nosso trabalho estão distribuídas por toda esta diversidade de aspectos, tendo em cada caso graus de relevância distintos. Observamos também que pela natureza inovadora de algumas experiências, explicitamos como contribuição as análises sobre sua viabilidade prática.

A instrumentação de fornos se faz necessária quando se pensa em automatizar, mas esta ainda tem alto custo devido ao ambiente agressivo com temperaturas superiores a 1000°C, poeira, ambiente corrosivo, etc.

Um passo importante na automação é a modelagem do processo, mas mesmo esta modelagem é uma grande barreira, pois lidamos com inúmeras reações químicas, formação e desaparecimento de substâncias químicas, problemas de fluxo turbulento, com troca de calor e muitos outros complicadores.

Diante disto, focamos este estudo em metodologias que podem ser seguidas e aprofundadas em processos semelhantes. Também apresentamos outras, que a princípio parecem muito

interessantes, e se tornarão mais, com o crescente avanço da capacidade de processamento computacional.

Sobre os resultados dos modelos, o que pode ser dito é que a inexistência de dados sobre o assunto nos impele a obtenção de resultados que podem ser considerados bons a partir da experiência operacional como no caso do projeto realizado na CST.

A formação de  $\text{SO}_3$ , que era o objetivo principal desta modelagem, foi entendida e verificada na prática ao longo de décadas de operação e o modelo serviu para separar as variáveis do processo permitindo ações mais claras.

A modelagem, neste caso, é um importante passo na automação do processo. Indica que variáveis de fato devem ser acompanhadas, dando suporte e informação aos gerentes da unidade de quais instrumentos de fato serão necessários adquirir para melhor controle do processo, pois ao contrário do que se pensava, um analisador de  $\text{SO}_3$  é um investimento desnecessário, já que com as condições encontradas, este gás acaba reagindo com outras substâncias formando particulados que ficam agregados às paredes do sistema e que nenhum instrumento hoje poderia medir.

Desta forma, o modelo proporciona o acompanhamento do  $\text{SO}_3$  através de outras variáveis e com isto é possível investir na medida de outros parâmetros. O modelo é parte fundamental desta forma na automação do processo.

Para quem deseja iniciar um processo de automação de sistemas de combustão elaboramos um roteiro, como mostra a Figura 6.1:

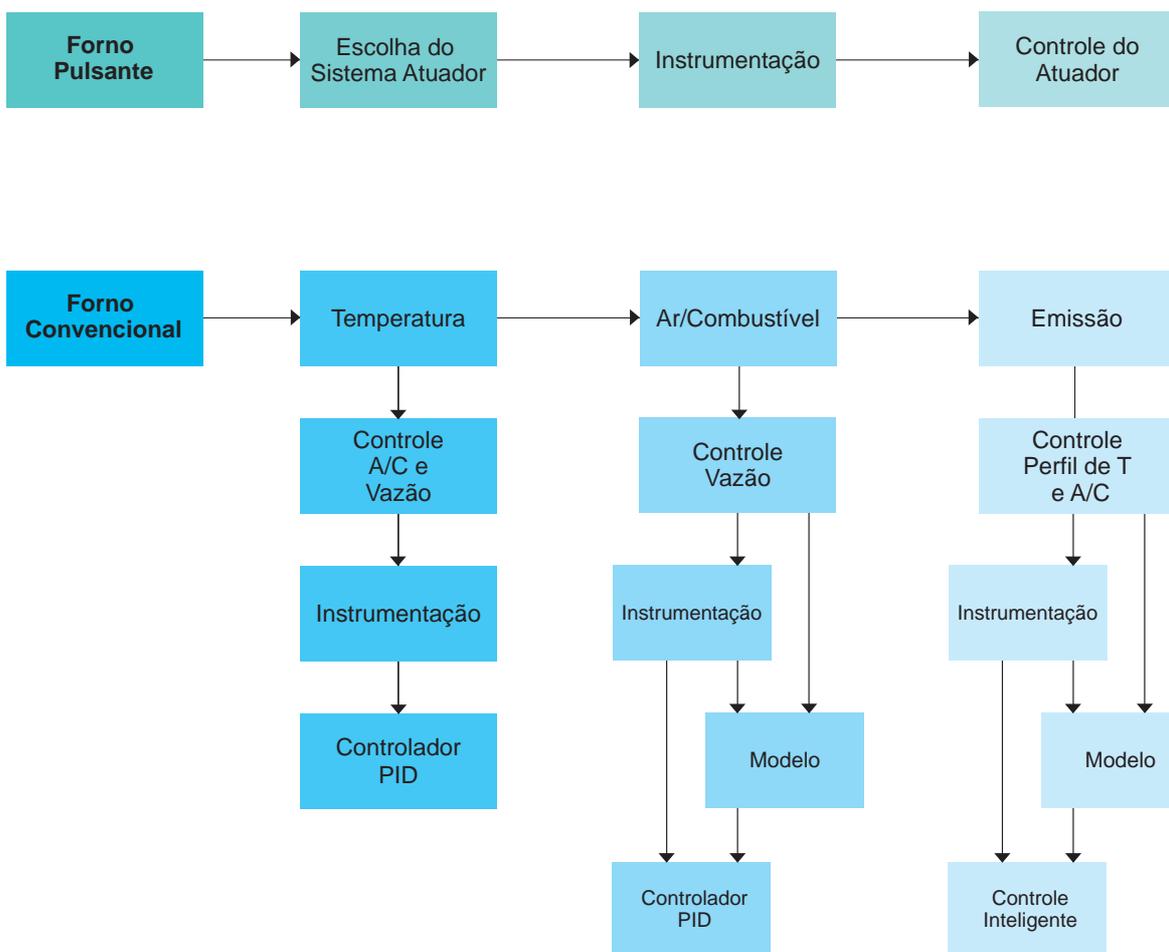


Figura 6.1: Roteiro sucinto para automação de sistemas de combustão.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[AGOSTINO, 2002] – AGOSTINO, F. *Nonlinear Identification of Thermoacoustic Instabilities With Limit Cycles in Rijke Tube*, In: Proceedings of 2002 IEEE Conference of Control Applications. Galsgow: September 2002.

[AZOURY, 1992] – AZOURY, P. H. *Engineering Applications of Unsteady Fluid Flow*. England: John Wiley & Sons, 1992.

[BAMFORD et al., 1969] - BAMFORD, C.H. e TIPPER, C. F. H. *Comprehensive Chemical Kinetics*, 1969, vol. 2.

[BARR, 1994] – BARR, P. K. *Modeling the Periodic Premixed Combustion Process of a Pulse Combustor*. In: Sandia National Laboratories OSC Conference, 1994.

[BOTURA et al., 1999] - BOTURA, C. A.; BOTURA JR, G.; CARVALHO JR,J.A., MESQUITA,L.; FERREIRA,M.A. *Lógica Difusa Aplicada ao Controle Ativo de Combustor do Tipo Tubo de Rijke*. In: IV CBRN. São Paulo:1999, pp. 108-113.

[CARVALHO et al., 1997] - CARVALHO, J. A.; MCQUAY, M. Q.; GOTAC, P. R. *The Interaction of Liquid Reacting Droplets with the Pulsating Flow in a Rijke - Tube Combustor*. **Combustion and flame**, v. 108, p. 87-103, 1997.

[CRIBARI, 2004] - CRIBARI, B. S. *Secagem Térmica do Lodo de Esgoto Gerado em uma Estação de Tratamento do Tipo UASB + Biofiltros Aerados Submersos*.Vitória, 2004. Dissertação (Mestrado Eng Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo.

[COUTO et al., 1999] - COUTO, H. S.; CARVALHO, J. A.; BASTOS NETTO, D.; MCQUAY, M. Q. ; LACAVAL, P.T. *Theoretical Prediction of Mean Droplet Size of Y- Jet Atomizers*. **Journal of Propulsion and Power**, Estados Unidos, v. 15, n. 3, p. 481-485, 1999.

[FERRIRA, 1997] - FERREIRA, M. A. *Abordagem Teórica e Experimental de Combustores do Tipo Rijke*. Guaratinguetá, 1997. 227p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista.

[FRANCIS et al.,1980] - FRANCIS, W.; PETERS, M.C. *Fuels and Fuel Technology, a Summarized Manual*, Pergamon Press, 1980.

[FRENKLACH et al., 1981] - FRENKLACH, M., LEE J.H., WHITE, J.N. ; GARDINER, W.C. *Oxidation of Hydrogen Sulfide*. **Combustion and Flame**, vol. 41, pp 1-16, 1981.

[GLAVMO et al., 1999] - GLAVMO, M., SPADAFORA, P. ; BOCH, R. *Closed Loop Start Of Combustion Control Utilizing Ionization Sensing In a Diesel Engine* In: International Congress and Exposition, 1999, Detroit.

[GORDON et al., 1971] - GORDON, S. ; MCBRIDE, B.J. *Computer Program for Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations*. NASA report SP-273, 1971.

[HANBY, 1968] - HANBY, V.I. *Convective Heat Transfer in a Gas-Fired Pulsating Combustor*, In: Paper ASME no. 68-WA/FU-1, 1968.

[HOWLETT, 1999] - HOWLETT, R. J., ZOYA, M. M., WALTERS, S. D.; HOWSON, P. A. *Neural Network Techniques for Monitoring and Control of Internal Combustion Engines*. In: Int. Symposium on Intelligent Industrial Automation. Genova: 1999.

[JONES, 1993]- JONES, J.C. *Combustion Science - Principles and Practice*. Millennium Books, 1993.

[JOOS et al., 1986] - JOOS, F.; VORTMEYER *Self-Excited Oscillations in Combustion Chambers with Premixed Flames and Several Frequencies*. **Combustion and Flame** v65 pp253-262, NY, EUA, 1986.

[KATO et al., 2005] - KATO, S., FUJIMORI, T., DOWLING, A.P.; KOBAYASHI, H. *Effect of Heat Release Distribution on Combustion Oscillation* **Proceeding of the Combustion Institute** 30, pp1799-1806, 2005.

[KENNEDY, 1986] - KENNEDY, I.R. *Acid Soil and Acid Rain*. England: 1986, Research Studies Press Ltd.

[LACAVA et al., 1997] - LACAVA, P.T.; CARVALHO, J.A.; MCQUAY, M.Q. *Pulsating Combustion Characteristics of a Spray Flame in a Rijke Tube with Two Different Atomizers* **Fuel**, 76(9), 845-851, 1997.

[LACAVA et al.,1998] - LACAVA, P.T.; VERAS, C.A.G.; CARVALHO, J. A.; PIMENTA, A. P. *Analysis of Aqueous Residues Incineration with Oxygen Enriched Flames*. In: 7o. Congreso Latinoamericano de Transferencia de Calor y Materia, 1998, Salta. Anais, 1998. p. 93-98.

[LIÑÁN et al., 1993] - LIÑÁN, A.; WILLIAMS, F.A. *Fundamental Aspects of Combustion*". 1993, Oxford University Press Inc..

[LOPES et al., 2004] - LOPES, S., FERREIRA, E., ALMEIDA, A.; CARVALHO JR,J. MORIMOTO,T. *Desenvolvimento de Preditores e/ou Controladores Inteligentes Para Combustão em Caldeira de Subprodutos Siderúrgicos Gasosos*. In: SBAI , 2004, São Luís.

[LOPES et al., 2005a] - LOPES, S., FERREIRA, E., ALMEIDA, A.; CARVALHO JR,J. MORIMOTO,T. *Development of Neural Approximators for Computational Optimization of Combustion Kinetic in Ammonia Vapor Boilers with Coke Gas*. In: CILANCE, 2005, Guarapari.

[LOPES et al., 2005b] - LOPES, S., FERREIRA, E., ALMEIDA, A.; CARVALHO JR, J. MORIMOTO, T. *Development of Predictors and/or Intelligent Controllers for Combustion in Rijke Type*. In: CILANCE, 2005, Guarapari.

[MAJDALANI et al., 2001a] - MAJDALANI, J.; ENTEZAM, B. *Full Scale Numerical Model of Rijke-Type Pulse Combustor*. In: 7<sup>th</sup> AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference, May 2001, Maastricht, the Netherlands.

[MAJDALANI et al., 2001b] - MAJDALANI, J., ENTEZAM, B.; MOORTHEN, W. K. *Full-Scale Model of a Rijke Type Pulse Combustor*. In: 7<sup>th</sup> AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference, Netherlands, 2001.

[MCMILLAN et al., 1970] - MCMILLAN, T.; FINLAY, J.C. *Pressure Drop, Heat and Mass Transfer During Air/Water Mist Flow Across a Bank of Tubes*. In: National Engineering Laboratory, Report no. 474, Glasgow, 1970.

[McQUAY et al., 1998] - McQUAY, M.Q.; DUBEY, R.K.; NAZEER, W.A. *An Experimental Study on the Impact of Acoustics and Spray Quality on the Emission of CO and NO from an Ethanol Spray Flame*. **Fuel**, 77(5): 425-435, 1998.

[McQUAY et al., 2000] - McQUAY, M.Q.; DUBEY, R.K.; CARVALHO, J.A. *The Effect of Acoustic Mode on Time-resolved Temperature Measurements in a Rijke-tube Pulse Combustor*. **Fuel**, 79(13), 1645-1655, 2000.

[MILLER et al., 1981] - MILLER, J.A., BRANCH, M.C. E KEE, R.J. *A Chemical Kinetic Model for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*. **Combustion and Flame**, vol. 43, pp. 81-98, 1981.

[MILLER et al., 1983] - MILLER, J.A., SMOOKE, M.D., GREEN, R.M.; KEE R.J. *Kinetic Modeling of the Oxidation of Ammonia in Flames*. **Combustion Science and Technology**, vol. 34, pp. 1-6, 1983.

[PINHEIRO et al., 1992] - PINHEIRO, A.C.F.B.; MONTEIRO, A.L.F.B.P.A. *Ciências do Ambiente*. São Paulo, McGraw Hill, 1992.

[PURI, 1993] - PURI, I.K. *Environmental Implications of Combustion Process*. CRC Press Inc., 1993.

[SHAPIRO, 1983] – SHAPIRO, A. H. *The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow*. Malabar, Robert & Krieger Publishing Company, 1983.

[SILVER,1983] - SILVER, J.A. *The Effect of Sulfur on the Thermal DeNOx Process*. **Combustion and Flame**, vol. 53, pp 17-21, 1983.

[SINGER, 1981] - SINGER, J.G. *Combustion, Fossil Power Systems*. **Combustion Engineering, Inc.**, 1981.

[SLANVEPJAN, 2002] - Slanvepjan, T. *Laboratory Combustion Using Neural Networks*. New Jersey, 2002 PhD thesis (Dept Chemical Engineering) - New Jersey Institute of Tecnology.

[STRAHLE, 1993] - STRAHLE, W.C. *An Introduction to Combustion*. Gordon and Breach Science Publishers, 1993.

[TEERLING et al., 2005] - TEERLING, O.J., MCINTOSH, A.C., BRINDLEY J.; TAM, V.H.Y. *Premixed Flame Response to Oscillatory Pressure Waves*. **Proceeding of the Combustion Institute** 30, pp1733-1740, 2005.

[VETTERLING, 1992] - PRESS, W.H.; VETTERLING, W.T.; TEUKOLSKY, S.A.; FLANNERY, B.P. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press, 1992.

[ZINN, 1986] – ZINN, B. T. *Advanced Combustion Methods*. London: Academic Press Inc, 1986.

[ZINN, 1992] - ZINN, B.T. *Pulse Combustion: Recent Applications and Research Issues*. In: Proc. of the Twenty - Fourth International Symposium on Combustion, Invited Paper, Sydney, Australia, 1992.

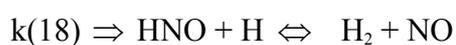
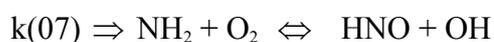
[W.H.O., 1987] - World Health Organization *Air Quality Guidelines for Europe*. Copenhagen, 1987.

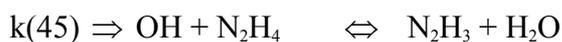
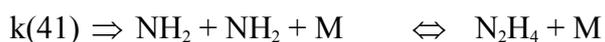
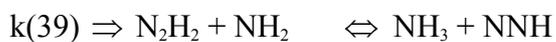
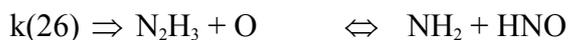
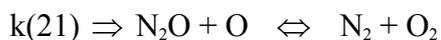
[WOOD, 1994] - WOOD, S.C. *NOx Control*. Chemical Engineering Progress, 1994.

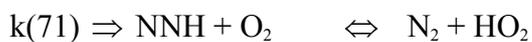
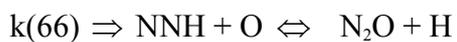
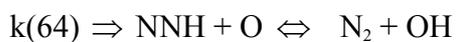
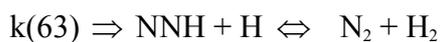
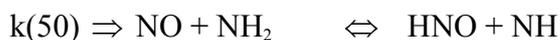
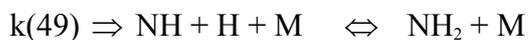
## ANEXO - I

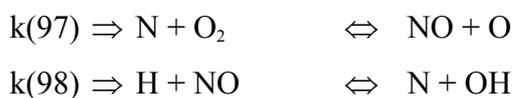
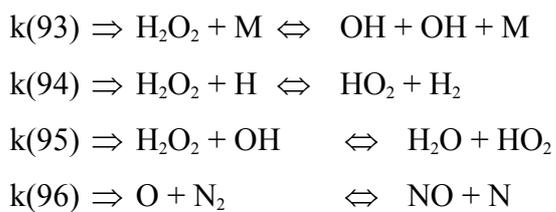
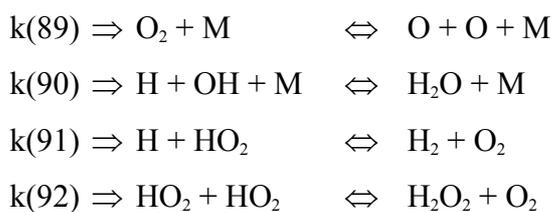
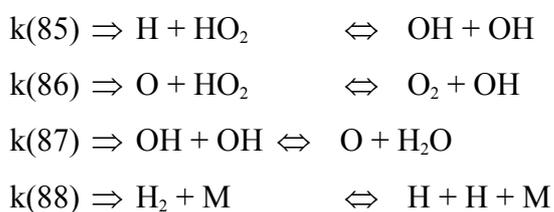
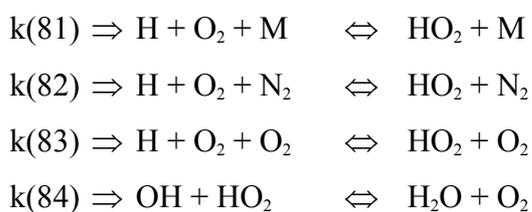
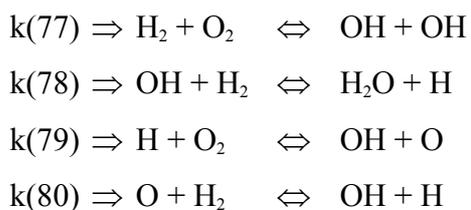
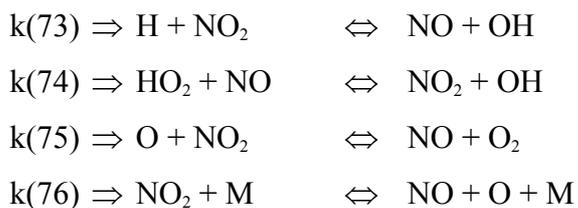
### Equações Cinéticas Utilizadas no Modelo de Combustão da Caldeira de Vapores Amoniacais

*Fonte:* Combustion Science and Technology v34(16),1983 "Kinetic Modeling of the Oxidation of Ammonia in Flames", James A. Miller, Mitchell D. Smooke, Robert M Green, Robert J Kee, pp 149-176







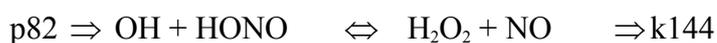
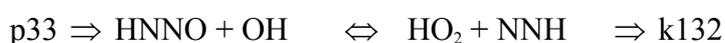


**Fonte:** Combustion and Flame vol 53 pp17-21 (1983), "The Effect of Sulfur on the Thermal DeNO<sub>x</sub> Process", Joel A. Silver





**Fonte:** Combustion and Flame vol 43 pp 81-98(1981), "A Chemical Kinetic Model for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia", James A. Miller, M. C. Branch, Robert J Kee

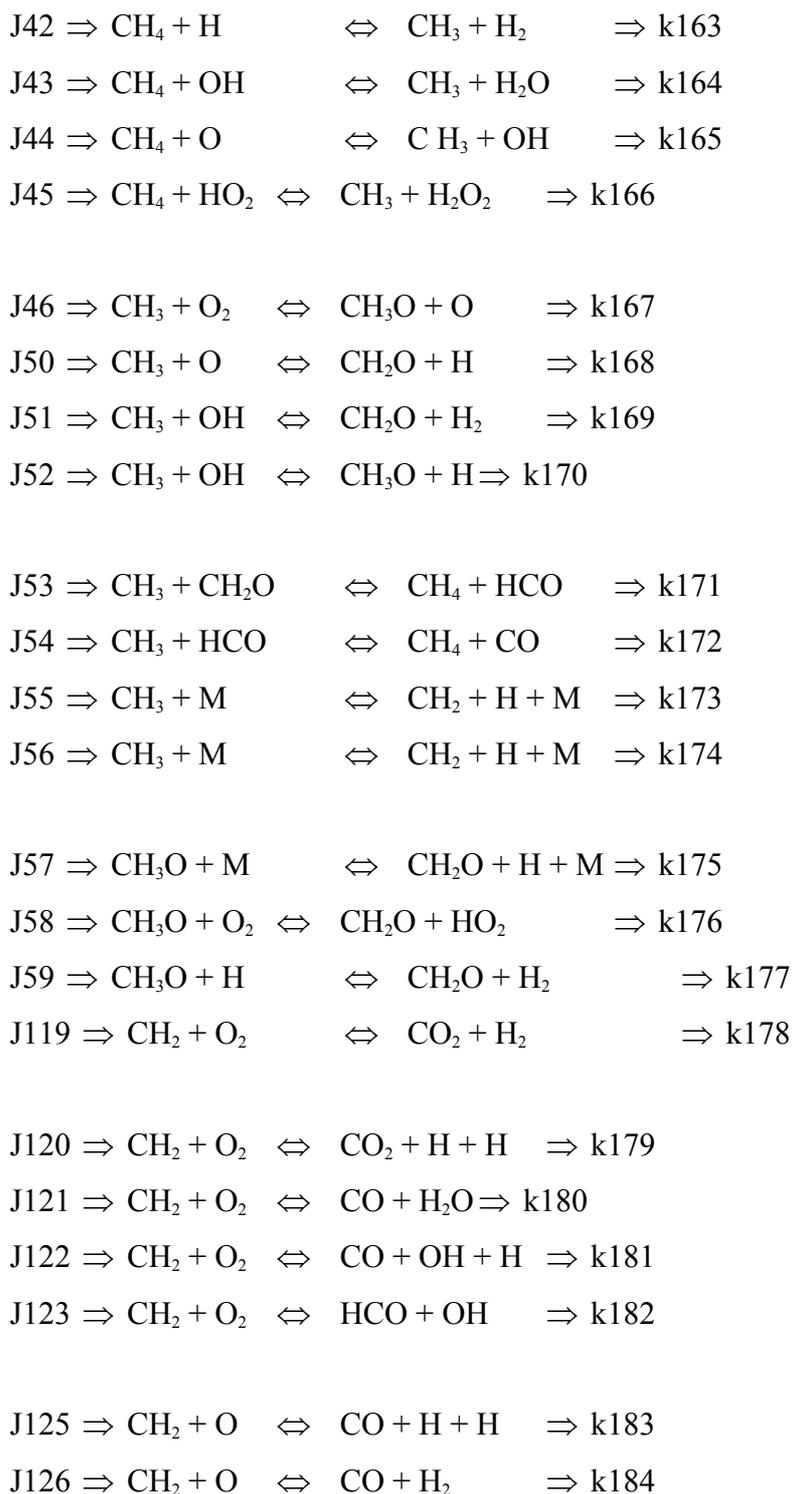


**Fonte:** Combustion Science and Technology, vol 86 (1992) pp237-252, "The Influence of Hydrogen Sulfide on the Combustion of Methanol in a Stoichiometric Premixed Flame. Experimental and Numerical Studies ", J. F. Pauwels, M Carlier, P. Devolder and L. R. Sochet



**Fonte:** Progress in Energy and Combustion Science vol 10 #1 (1984), "Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion" Charles K. Westbrook and Frederick K. L. Dryer





**Fonte:** Combustion and Flame 41 (1981) pp 1-16, "Oxidation of Hydrogen Sulfide"

M. Frenklach and J. H. Lee





## ANEXO - II

### Equações Diferenciais Obtidas a Partir das Equações Cinéticas

$$\begin{aligned} d(\text{NH}_3)/dt = & -k_1 * \text{NH}_3 * \text{M} - k_2 * \text{NH}_3 * \text{H} - k_3 * \text{NH}_3 * \text{O} - k_4 * \text{NH}_3 * \text{OH} + K_{39} * \text{N}_2\text{H}_2 * \text{NH}_2 \\ & + K_{43} * \text{NH}_2 * \text{N}_2\text{H}_4 + K_{46} * \text{N}_2\text{H}_3 * \text{OH} + K_{48} * \text{NH}_2 * \text{HNO} + k_{68} * \text{NNH} * \text{NH}_2 \\ & + k_{69} * \text{NH}_2 * \text{NH}_2 + k_{136} * \text{NH}_2 * \text{HO}_2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(\text{H}_2\text{S})/dt = & -k_{101} * \text{H} * \text{H}_2\text{S} - k_{103} * \text{OH} * \text{H}_2\text{S} - k_{108} * \text{O} * \text{H}_2\text{S} - k_{199} * \text{H}_2\text{S} * \text{M} - k_{202} * \text{H}_2\text{S} * \text{O} - \\ & k_{203} * \text{H}_2\text{S} * \text{O} - k_{204} * \text{H}_2\text{S} * \text{O} - k_{205} * \text{H}_2\text{S} * \text{OH} - k_{206} * \text{HS} * \text{H}_2\text{O}_2 \\ & + k_{102} * \text{HS} * \text{HS} + k_{209} * \text{HS} * \text{HO}_2 + k_{213} * \text{HS} * \text{HSO}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(\text{SO}_3)/dt = & -k_{117} * \text{S} * \text{SO}_3 - k_{118} * \text{SO} * \text{SO}_3 - k_{119} * \text{H} * \text{SO}_3 - k_{120} * \text{H}_2\text{O} * \text{SO}_3 \\ & - k_{125} * \text{O} * \text{SO}_3 * \text{M} - k_{197} * \text{SO}_3 * \text{O} - k_{198} * \text{SO}_3 * \text{SO} - k_{220} * \text{SO}_3 * \text{H} \dots \\ & + k_{114} * \text{HO}_2 * \text{SO}_2 + k_{122} * \text{O} * \text{SO}_2 * \text{M} + k_{195} * \text{SO}_2 * \text{O} * \text{M} + k_{196} * \text{SO} * \text{O}_2 * \text{M}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(\text{SO}_2)/dt = & -k_{113} * \text{S} * \text{SO}_2 - k_{114} * \text{HO}_2 * \text{SO}_2 - k_{122} * \text{O} * \text{SO}_2 * \text{M} - k_{123} * \text{H} * \text{SO}_2 * \text{M} - \\ & k_{124} * \text{OH} * \text{SO}_2 - k_{195} * \text{SO}_2 * \text{O} * \text{M} \dots \\ & + k_{104} * \text{SO} * \text{OH} + k_{112} * \text{SO} * \text{O}_2 + k_{115} * \text{H} * \text{HSO}_2 + k_{116} * \text{OH} * \text{HSO}_2 + k_{117} * \text{S} * \text{SO}_3 \\ & + 2 * k_{118} * \text{SO} * \text{SO}_3 + k_{119} * \text{H} * \text{SO}_3 + k_{121} * \text{O} * \text{SO} * \text{M} + k_{125} * \text{O} * \text{SO}_3 * \text{M} \dots \\ & + k_{193} * \text{SO} * \text{SO} + k_{194} * \text{SO} * \text{O} * \text{M} + k_{197} * \text{SO}_3 * \text{O} + 2 * k_{198} * \text{SO}_3 * \text{SO} + k_{207} * \text{HS} * \text{O}_2 \\ & + k_{217} * \text{OH} * \text{SO} + k_{220} * \text{SO}_3 * \text{H}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(\text{CO}_2)/dt = & -k_{145} * \text{CO}_2 * \text{H} \dots \\ & + k_{146} * \text{CO} * \text{HO}_2 + k_{147} * \text{CO} * \text{O} * \text{M} + k_{148} * \text{CO} * \text{O}_2 + k_{149} * \text{CO} * \text{OH} + k_{150} * \text{CO} * \text{HO}_2 \\ & + k_{178} * \text{CH}_2 * \text{O}_2 + k_{179} * \text{CH}_2 * \text{O}_2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(\text{CO})/dt = & -k_{146} * \text{CO} * \text{HO}_2 - k_{147} * \text{CO} * \text{O} * \text{M} - k_{148} * \text{CO} * \text{O}_2 - k_{149} * \text{CO} * \text{OH} - \\ & k_{150} * \text{CO} * \text{HO}_2 \dots \\ & + k_{145} * \text{CO}_2 * \text{H} + k_{156} * \text{HCO} * \text{M} + k_{157} * \text{HCO} * \text{O}_2 + k_{158} * \text{HCO} * \text{OH} + k_{159} * \text{HCO} * \text{H} \\ & + k_{160} * \text{HCO} * \text{O} + k_{172} * \text{CH}_3 * \text{HCO} + k_{180} * \text{CH}_2 * \text{O}_2 \dots \\ & + k_{181} * \text{CH}_2 * \text{O}_2 + k_{183} * \text{CH}_2 * \text{O} + k_{184} * \text{CH}_2 * \text{O}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{H}_2)/dt = & -k_{77} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{78} \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2 - k_{80} \cdot \text{O} \cdot \text{H}_2 - k_{88} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{M} - k_{143} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{OH} \dots \\
 & + k_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H} + k_5 \cdot \text{H} \cdot \text{NH}_2 + k_{10} \cdot \text{H} \cdot \text{NH} + k_{18} \cdot \text{HNO} \cdot \text{H} + K_{37} \cdot \text{N}_2 \text{H}_2 \cdot \text{H} \\
 & + K_{42} \cdot \text{H} \cdot \text{N}_2 \text{H}_4 + k_{54} \cdot \text{HNNO} \cdot \text{H} \dots \\
 & + k_{63} \cdot \text{NNH} \cdot \text{H} + k_{91} \cdot \text{H} \cdot \text{HO}_2 + k_{94} \cdot \text{H}_2 \text{O}_2 \cdot \text{H} \\
 & + k_{100} \cdot \text{H} \cdot \text{HS} + k_{101} \cdot \text{H} \cdot \text{H}_2 \text{S} + k_{115} \cdot \text{H} \cdot \text{HSO}_2 \\
 & + k_{127} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H} + k_{129} \cdot \text{NH} \cdot \text{H} + k_{159} \cdot \text{HCO} \cdot \text{H} + k_{163} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{H} + k_{169} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH} \\
 & + k_{177} \cdot \text{CH}_3 \text{O} \cdot \text{H} + k_{178} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{H}_2\text{O})/dt = & -k_{109} \cdot \text{S} \cdot \text{H}_2\text{O} - k_{120} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 - k_{189} \cdot \text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \\
 & + k_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{OH} + k_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH} + k_{13} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + k_{17} \cdot \text{HNO} \cdot \text{OH} + k_{27} \cdot \text{N}_2 \text{H}_3 \cdot \text{OH} \\
 & + K_{36} \cdot \text{N}_2 \text{H}_2 \cdot \text{OH} + K_{44} \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2 \text{H}_4 \dots \\
 & + K_{45} \cdot \text{OH} \cdot \text{N}_2 \text{H}_4 + k_{52} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NO} + k_{56} \cdot \text{HNNO} \cdot \text{OH} + k_{59} \cdot \text{HNO} \cdot \text{HNO} \\
 & + k_{65} \cdot \text{NNH} \cdot \text{OH} + k_{78} \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2 \dots \\
 & + k_{84} \cdot \text{OH} \cdot \text{HO}_2 + k_{87} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH} + k_{90} \cdot \text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{M} + k_{95} \cdot \text{H}_2 \text{O}_2 \cdot \text{OH} \\
 & + k_{103} \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2 \text{S} + k_{116} \cdot \text{OH} \cdot \text{HSO}_2 + k_{143} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{OH} \dots \\
 & + k_{152} \cdot \text{CH}_2 \text{O} \cdot \text{OH} + k_{158} \cdot \text{HCO} \cdot \text{OH} + k_{164} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{OH} + k_{180} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 + k_{187} \cdot \text{HO}_2 \cdot \text{H} \\
 & + k_{190} \cdot \text{HO}_2 \cdot \text{OH} + k_{191} \cdot \text{HO}_2 \cdot \text{H} \dots \\
 & + k_{205} \cdot \text{H}_2 \text{S} \cdot \text{OH} + k_{212} \cdot \text{HS} \cdot \text{OH};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{N}_2)/dt = & -k_{96} \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2 - k_{131} \cdot \text{H} \cdot \text{N}_2 \dots \\
 & + k_{21} \cdot \text{N}_2 \text{O} \cdot \text{O} + k_{22} \cdot \text{N}_2 \text{O} \cdot \text{M} + k_{23} \cdot \text{N}_2 \text{O} \cdot \text{H} + k_{24} \cdot \text{N}_2 \text{O} \cdot \text{NH} + K_{47} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \\
 & + k_{52} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NO} + k_{62} \cdot \text{NNH} \cdot \text{NO} \dots \\
 & + k_{63} \cdot \text{NNH} \cdot \text{H} + k_{64} \cdot \text{NNH} \cdot \text{O} + k_{65} \cdot \text{NNH} \cdot \text{OH} + k_{67} \cdot \text{OH} \cdot \text{N}_2 \text{O} + k_{68} \cdot \text{NNH} \cdot \text{NH}_2 \\
 & + k_{70} \cdot \text{NNH} \cdot \text{M} + k_{71} \cdot \text{NNH} \cdot \text{O}_2 \dots \\
 & + k_{138} \cdot \text{NNH} \cdot \text{NO}_2 + k_{139} \cdot \text{NNOH} \cdot \text{M} + k_{141} \cdot \text{NNOH} \cdot \text{NO};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{O}_2)/dt = & -k_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{57} \cdot \text{NH} \cdot \text{O}_2 - k_{58} \cdot \text{NH} \cdot \text{O}_2 - k_{71} \cdot \text{NNH} \cdot \text{O}_2 - k_{77} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{O}_2 - \\
 & k_{79} \cdot \text{H} \cdot \text{O}_2 - k_{81} \cdot \text{H} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{M} \dots \\
 & -k_{82} \cdot \text{H} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{N}_2 - k_{83} \cdot \text{H} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{89} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{M} - k_{97} \cdot \text{N} \cdot \text{O}_2 - k_{105} \cdot \text{HS} \cdot \text{O}_2 - k_{110} \cdot \text{S} \cdot \text{O}_2 \\
 & -k_{112} \cdot \text{SO} \cdot \text{O}_2 - k_{137} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{O}_2 \dots \\
 & -k_{148} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}_2 - k_{157} \cdot \text{HCO} \cdot \text{O}_2 - k_{162} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{O}_2 \dots \\
 & -k_{167} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2 - k_{176} \cdot \text{CH}_3 \text{O} \cdot \text{O}_2 - k_{178} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{179} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{180} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \\
 & -k_{181} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{182} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \dots
 \end{aligned}$$

$-k_{196} \text{SO}^* \text{O}_2^* \text{M} -k_{207} \text{HS}^* \text{O}_2 -k_{216} \text{HSO}^* \text{O}_2 \dots$   
 $+k_{21} \text{N}_2 \text{O}^* \text{O} +k_{72} \text{NO}^* \text{HO}_2 +k_{75} \text{O}^* \text{NO}_2 +k_{84} \text{OH}^* \text{HO}_2 +k_{86} \text{O}^* \text{HO}_2$   
 $+k_{91} \text{H}^* \text{HO}_2 +k_{92} \text{HO}_2^* \text{HO}_2 +k_{125} \text{O}^* \text{SO}_3^* \text{M} \dots$   
 $+k_{134} \text{HNNO}^* \text{O} +k_{136} \text{NH}_2^* \text{HO}_2 +k_{186} \text{HO}_2^* \text{H} +k_{188} \text{HO}_2^* \text{O}$   
 $+k_{190} \text{HO}_2^* \text{OH} \dots$   
 $+k_{197} \text{SO}_3^* \text{O} +k_{209} \text{HS}^* \text{HO}_2 +k_{215} \text{HSO}^* \text{O} +k_{219} \text{HO}_2^* \text{S};$

$d(\text{CH}_4)/dt = -k_{161} \text{CH}_4^* \text{M} -k_{162} \text{CH}_4^* \text{O}_2 -k_{163} \text{CH}_4^* \text{H} -k_{164} \text{CH}_4^* \text{OH} -k_{165} \text{CH}_4^* \text{O}$   
 $-k_{166} \text{CH}_4^* \text{HO}_2 \dots$   
 $+k_{171} \text{CH}_3^* \text{CH}_2 \text{O} +k_{172} \text{CH}_3^* \text{HCO};$

$d(\text{H})/dt = -k_2 \text{NH}_3^* \text{H} -k_5 \text{H}^* \text{NH}_2 -k_{10} \text{H}^* \text{NH} -k_{18} \text{HNO}^* \text{H} -k_{23} \text{N}_2 \text{O}^* \text{H} -k_{28} \text{N}_2 \text{H}_3^* \text{H}$   
 $-K_{37} \text{N}_2 \text{H}_2^* \text{H} -K_{42} \text{H}^* \text{N}_2 \text{H}_4 \dots$   
 $-k_{49} \text{NH}^* \text{H}^* \text{M} -k_{54} \text{HNNO}^* \text{H} -k_{63} \text{NNH}^* \text{H} -k_{73} \text{H}^* \text{NO}_2 -k_{79} \text{H}^* \text{O}_2$   
 $-k_{81} \text{H}^* \text{O}_2^* \text{M} -k_{82} \text{H}^* \text{O}_2^* \text{N}_2 -k_{83} \text{H}^* \text{O}_2^* \text{O}_2 -k_{85} \text{H}^* \text{HO}_2 -k_{90} \text{H}^* \text{OH}^* \text{M} \dots$   
 $-k_{91} \text{H}^* \text{HO}_2 -k_{94} \text{H}_2 \text{O}_2^* \text{H} -k_{98} \text{H}^* \text{NO} -k_{100} \text{H}^* \text{HS} -k_{101} \text{H}^* \text{H}_2 \text{S}$   
 $-k_{115} \text{H}^* \text{HSO}_2 -k_{119} \text{H}^* \text{SO}_3 \dots$   
 $-k_{123} \text{H}^* \text{SO}_2^* \text{M} -k_{127} \text{NH}_2^* \text{H} -k_{129} \text{NH}^* \text{H} -k_{130} \text{H}^* \text{HNO} -k_{131} \text{H}^* \text{N}_2$   
 $-k_{133} \text{HNNO}^* \text{H} -k_{145} \text{CO}_2^* \text{H} \dots$   
 $-k_{153} \text{CH}_2 \text{O}^* \text{H} -k_{159} \text{HCO}^* \text{H} -k_{163} \text{CH}_4^* \text{H} -k_{177} \text{CH}_3 \text{O}^* \text{H} -k_{185} \text{HO}_2^* \text{H}$   
 $-k_{186} \text{HO}_2^* \text{H} -k_{187} \text{HO}_2^* \text{H} -k_{191} \text{HO}_2^* \text{H} \dots$   
 $+k_1 \text{NH}_3^* \text{M} +k_8 \text{O}^* \text{NH}_2 +k_{11} \text{NH}^* \text{O} +k_{14} \text{NH}^* \text{OH} +k_{15} \text{HNO}^* \text{M} +k_{19} \text{NH}^* \text{NO}$   
 $+k_{29} \text{N}_2 \text{H}_3^* \text{M} +k_{31} \text{N}_2 \text{H}_2^* \text{M} +K_{35} \text{NH}^* \text{NH}_2 \dots$   
 $+2^* K_{47} \text{NH}^* \text{NH} +k_{53} \text{NH}_2^* \text{NO} +k_{66} \text{NNH}^* \text{O} +k_{70} \text{NNH}^* \text{M} +k_{78} \text{OH}^* \text{H}_2$   
 $+k_{80} \text{O}^* \text{H}_2 +2^* k_{88} \text{H}_2^* \text{M} +k_{99} \text{S}^* \text{HS} +k_{104} \text{SO}^* \text{OH} +k_{106} \text{S}^* \text{OH} \dots$   
 $+k_{107} \text{O}^* \text{HS} +k_{126} \text{NH}_2^* \text{O} +k_{142} \text{NH}_2^* \text{NO} +k_{143} \text{H}_2^* \text{OH} +k_{149} \text{CO}^* \text{OH}$   
 $+k_{151} \text{CH}_2 \text{O}^* \text{M} +k_{156} \text{HCO}^* \text{M} +k_{161} \text{CH}_4^* \text{M} \dots$   
 $+k_{168} \text{CH}_3^* \text{O} +k_{170} \text{CH}_3^* \text{OH} +k_{173} \text{CH}_3^* \text{M} +k_{174} \text{CH}_3^* \text{M} +k_{175} \text{CH}_3 \text{O}^* \text{M}$   
 $+2^* k_{179} \text{CH}_2^* \text{O}_2 +k_{181} \text{CH}_2^* \text{O}_2 +2^* k_{183} \text{CH}_2^* \text{O} +k_{199} \text{H}_2 \text{S}^* \text{M} \dots$   
 $+k_{201} \text{HS}^* \text{S} +k_{204} \text{H}_2 \text{S}^* \text{O} +k_{207} \text{HS}^* \text{O}_2 +k_{211} \text{HS}^* \text{O} +k_{217} \text{OH}^* \text{SO}$   
 $+k_{218} \text{OH}^* \text{S};$

$d(\text{O})/dt = -k_3 \text{NH}_3^* \text{O} -k_8 \text{O}^* \text{NH}_2 -k_9 \text{O}^* \text{NH}_2 -k_{11} \text{NH}^* \text{O} -k_{12} \text{NH}^* \text{O} -k_{16} \text{HNO}^* \text{O}$   
 $-k_{20} \text{N}_2 \text{O}^* \text{O} -k_{21} \text{N}_2 \text{O}^* \text{O} \dots$

$-k_{25} \cdot N_2H_3 \cdot O - k_{26} \cdot N_2H_3 \cdot O - k_{32} \cdot N_2H_2 \cdot O - k_{33} \cdot N_2H_2 \cdot O - K_{44} \cdot O \cdot N_2H_4$   
 $-k_{55} \cdot HNNO \cdot O - k_{64} \cdot NNH \cdot O \dots$   
 $-k_{66} \cdot NNH \cdot O - k_{75} \cdot O \cdot NO_2 - k_{80} \cdot O \cdot H_2 - k_{86} \cdot O \cdot HO_2 - k_{96} \cdot O \cdot N_2 \dots$   
 $-k_{107} \cdot O \cdot HS - k_{108} \cdot O \cdot H_2S - k_{111} \cdot O \cdot S_2 - k_{121} \cdot O \cdot SO \cdot M - k_{122} \cdot O \cdot SO_2 \cdot M$   
 $-k_{125} \cdot O \cdot SO_3 \cdot M - k_{126} \cdot NH_2 \cdot O \dots$   
 $-k_{127} \cdot NH_2 \cdot H - k_{134} \cdot HNNO \cdot O - k_{147} \cdot CO \cdot O \cdot M - k_{154} \cdot CH_2O \cdot O - k_{160} \cdot HCO \cdot O$   
 $-k_{165} \cdot CH_4 \cdot O - k_{168} \cdot CH_3 \cdot O \dots$   
 $-k_{183} \cdot CH_2 \cdot O - k_{184} \cdot CH_2 \cdot O - k_{188} \cdot HO_2 \cdot O - k_{192} \cdot H_2O_2 \cdot O - k_{194} \cdot SO \cdot O \cdot M$   
 $-k_{195} \cdot SO_2 \cdot O \cdot M \dots$   
 $-k_{197} \cdot SO_3 \cdot O - k_{202} \cdot H_2S \cdot O - k_{203} \cdot H_2S \cdot O - k_{204} \cdot H_2S \cdot O - k_{210} \cdot HS \cdot O$   
 $-k_{211} \cdot HS \cdot O - k_{215} \cdot HSO \cdot O \dots$   
 $+k_{22} \cdot N_2O \cdot M + k_{57} \cdot NH \cdot O_2 + k_{76} \cdot NO_2 \cdot M + k_{79} \cdot H \cdot O_2 + k_{87} \cdot OH \cdot OH$   
 $+2 \cdot k_{89} \cdot O_2 \cdot M + k_{97} \cdot N \cdot O_2 \dots$   
 $+k_{110} \cdot S \cdot O_2 + k_{112} \cdot SO \cdot O_2 + k_{135} \cdot HNO \cdot NO + k_{148} \cdot CO \cdot O_2 + k_{167} \cdot CH_3 \cdot O_2$   
 $+k_{187} \cdot HO_2 \cdot H ;$

$d(OH)/dt = -k_4 \cdot NH_3 \cdot OH - k_6 \cdot NH_2 \cdot OH - k_{13} \cdot NH \cdot OH - k_{14} \cdot NH \cdot OH - k_{17} \cdot HNO \cdot OH$   
 $-k_{27} \cdot N_2H_3 \cdot OH - K_{36} \cdot N_2H_2 \cdot OH \dots$   
 $-K_{45} \cdot OH \cdot N_2H_4 - K_{46} \cdot N_2H_3 \cdot OH - k_{56} \cdot HNNO \cdot OH - k_{65} \cdot NNH \cdot OH - k_{67} \cdot OH \cdot N_2O$   
 $-k_{78} \cdot OH \cdot H_2 - k_{84} \cdot OH \cdot HO_2 \dots$   
 $-2 \cdot k_{87} \cdot OH \cdot OH - k_{90} \cdot H \cdot OH \cdot M - k_{95} \cdot H_2O_2 \cdot OH - k_{103} \cdot OH \cdot H_2S - k_{104} \cdot SO \cdot OH \dots$   
 $-k_{106} \cdot S \cdot OH - k_{116} \cdot OH \cdot HSO_2 - k_{124} \cdot OH \cdot SO_2 - k_{132} \cdot HNNO \cdot OH - k_{143} \cdot H_2 \cdot OH$   
 $-k_{144} \cdot OH \cdot HONO - k_{149} \cdot CO \cdot OH - k_{152} \cdot CH_2O \cdot OH - k_{158} \cdot HCO \cdot OH$   
 $-k_{164} \cdot CH_4 \cdot OH - k_{169} \cdot CH_3 \cdot OH - k_{170} \cdot CH_3 \cdot OH - k_{190} \cdot HO_2 \cdot OH - k_{205} \cdot H_2S \cdot OH$   
 $-k_{212} \cdot HS \cdot OH - k_{217} \cdot OH \cdot SO - k_{218} \cdot OH \cdot S \dots$   
 $+k_3 \cdot NH_3 \cdot O + k_7 \cdot NH_2 \cdot O_2 + k_9 \cdot O \cdot NH_2 + k_{12} \cdot NH \cdot O + k_{16} \cdot HNO \cdot O + k_{23} \cdot N_2O \cdot H$   
 $+k_{25} \cdot N_2H_3 \cdot O + k_{32} \cdot N_2H_2 \cdot O + k_{51} \cdot NH_2 \cdot NO + k_{55} \cdot HNNO \cdot O + k_{58} \cdot NH \cdot O_2$   
 $+k_{60} \cdot HNO \cdot NO + k_{64} \cdot NNH \cdot O + k_{73} \cdot H \cdot NO_2 + k_{74} \cdot HO_2 \cdot NO + 2 \cdot k_{77} \cdot H_2 \cdot O_2$   
 $+k_{79} \cdot H \cdot O_2 + k_{80} \cdot O \cdot H_2 + 2 \cdot k_{85} \cdot H \cdot HO_2 \dots$   
 $+k_{86} \cdot O \cdot HO_2 + 2 \cdot k_{93} \cdot H_2O_2 \cdot M + k_{98} \cdot H \cdot NO$   
 $+k_{105} \cdot HS \cdot O_2 + k_{108} \cdot O \cdot H_2S + k_{109} \cdot S \cdot H_2O + k_{114} \cdot HO_2 \cdot SO_2 + k_{119} \cdot H \cdot SO_3$   
 $+k_{128} \cdot NH_2 \cdot O + k_{130} \cdot H \cdot HNO + k_{133} \cdot HNNO \cdot H + k_{139} \cdot NNOH \cdot M$   
 $+k_{140} \cdot HONO \cdot M + k_{145} \cdot CO_2 \cdot H + k_{146} \cdot CO \cdot HO_2 + k_{150} \cdot CO \cdot HO_2$   
 $+k_{154} \cdot CH_2O \cdot O + k_{160} \cdot HCO \cdot O + k_{165} \cdot CH_4 \cdot O \dots$

$$\begin{aligned}
&+k181*CH2*O2 +k182*CH2*O2 +2*k185*HO2*H +k188*HO2*O \\
&+k189*HO2*H2O +k191*HO2*H +k192*H2O2*O +k202*H2S*O +k210*HS*O \\
&+k220*SO3*H;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(NO)/dt = &-k19*NH*NO -k34*N2H2*NO -k50*NO*NH2 -k51*NH2*NO -k52*NH2*NO \\
&-k53*NH2*NO -k60*HNO*NO -k61*HNNO*NO -k62*NNH*NO -k72*NO*HO2 \\
&-k74*HO2*NO -k98*H*NO -k135*HNO*NO -k141*NNOH*NO -k142*NH2*NO ... \\
&+k11*NH*O +k15*HNO*M +k16*HNO*O +k17*HNO*OH +k18*HNO*H \\
&+2*k20*N2O*O +k33*N2H2*O +K48*NH2*HNO +k58*NH*O2 +k73*H*NO2 \\
&+k75*O*NO2 +k96*O*N2 +k97*N*O2 +k140*HONO*M +k144*OH*HONO;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(NH2)/dt = &-k5*H*NH2-k6*NH2*OH-k7*NH2*O2-k8*O*NH2-k9*O*NH2 \\
&-K35*NH*NH2 -K39*N2H2*NH2 -2*K40*NH2*NH -2*K41*NH2*NH2*M \\
&-K43*NH2*N2H4 -K48*NH2*HNO -k50*NO*NH2 -k51*NH2*NO -k52*NH2*NO \\
&-k53*NH2*NO -k68*NNH*NH2 -2*k69*NH2*NH2 -k126*NH2*O-k127*NH2*H... \\
&-k128*NH2*O-k136*NH2*HO2 -k137*NH2*O2 -k142*NH2*NO ... \\
&+k1*NH3*M+k2*NH3*H+k3*NH3*O+k4*NH3*OH+k26*N2H3*O \\
&+2*k28*N2H3*H +k30*N2H3*NH +k33*N2H2*O +k34*N2H2*NO \\
&+K38*N2H2*NH +k49*NH*H*M;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(NO2)/dt = &-k73*H*NO2 -k75*O*NO2 -k76*NO2*M -k138*NNH*NO2 ... \\
&+k74*HO2*NO;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(NH)/dt = &-k10*H*NH -k11*NH*O -k12*NH*O -k13*NH*OH -k14*NH*OH \\
&-k19*NH*NO -k24*N2O*NH -k30*N2H3*NH -K35*NH*NH2 -K38*N2H2*NH \\
&-2*K47*NH*NH -k49*NH*H*M -k57*NH*O2 -k58*NH*O2 -k129*NH*H... \\
&+k5*H*NH2+k6*NH2*OH+k9*O*NH2 +k50*NO*NH2 +k69*NH2*NH2 \\
&+k127*NH2*H+k128*NH2*O+k130*H*HNO +k131*H*N2 +k137*NH2*O2;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(HNO)/dt = &-k15*HNO*M -k16*HNO*O -k17*HNO*OH -k18*HNO*H -K48*NH2*HNO \\
&-2*k59*HNO*HNO -k60*HNO*NO -k130*H*HNO -k135*HNO*NO ... \\
&+k7*NH2*O2+k8*O*NH2+k14*NH*OH +k24*N2O*NH +k26*N2H3*O \\
&+K46*N2H3*OH +k50*NO*NH2 +k57*NH*O2 +k61*HNNO*NO +k62*NNH*NO \\
&+k72*NO*HO2 + k126*NH2*O;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{N}_2\text{O})/dt = & -k_{20}*\text{N}_2\text{O}*O -k_{21}*\text{N}_2\text{O}*O -k_{22}*\text{N}_2\text{O}*M -k_{23}*\text{N}_2\text{O}*H -k_{24}*\text{N}_2\text{O}*NH \\
 & -k_{67}*\text{OH}*\text{N}_2\text{O} \dots \\
 & +k_{19}*\text{NH}*\text{NO} +k_{34}*\text{N}_2\text{H}_2*\text{NO} +k_{54}*\text{HNNO}*H +k_{55}*\text{HNNO}*O +k_{56}*\text{HNNO}*OH \\
 & +k_{59}*\text{HNO}*\text{HNO} +k_{60}*\text{HNO}*\text{NO} +k_{61}*\text{HNNO}*\text{NO} +k_{66}*\text{NNH}*O;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{N}_2\text{H}_3)/dt = & -k_{25}*\text{N}_2\text{H}_3*O -k_{26}*\text{N}_2\text{H}_3*O -k_{27}*\text{N}_2\text{H}_3*OH -k_{28}*\text{N}_2\text{H}_3*H -k_{29}*\text{N}_2\text{H}_3*M \\
 & -k_{30}*\text{N}_2\text{H}_3*NH -K_{46}*\text{N}_2\text{H}_3*OH \dots \\
 & +K_{42}*H*\text{N}_2\text{H}_4 +K_{43}*\text{NH}_2*\text{N}_2\text{H}_4 +K_{45}*\text{OH}*\text{N}_2\text{H}_4;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{N}_2\text{H}_2)/dt = & -k_{31}*\text{N}_2\text{H}_2*M -k_{32}*\text{N}_2\text{H}_2*O -k_{33}*\text{N}_2\text{H}_2*O -k_{34}*\text{N}_2\text{H}_2*\text{NO} \\
 & -k_{36}*\text{N}_2\text{H}_2*OH -k_{37}*\text{N}_2\text{H}_2*H -k_{38}*\text{N}_2\text{H}_2*NH -k_{39}*\text{N}_2\text{H}_2*\text{NH}_2 \dots \\
 & +k_{25}*\text{N}_2\text{H}_3*O +k_{27}*\text{N}_2\text{H}_3*OH +k_{29}*\text{N}_2\text{H}_3*M +k_{30}*\text{N}_2\text{H}_3*NH +k_{35}*\text{NH}*\text{NH}_2 \\
 & +k_{40}*\text{NH}_2*NH +k_{44}*\text{O}*\text{N}_2\text{H}_4;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{NNH})/dt = & -k_{62}*\text{NNH}*\text{NO} -k_{63}*\text{NNH}*H -k_{64}*\text{NNH}*O -k_{65}*\text{NNH}*OH -k_{66}*\text{NNH}*O \\
 & -k_{68}*\text{NNH}*\text{NH}_2 -k_{70}*\text{NNH}*M -k_{71}*\text{NNH}*O_2 -k_{138}*\text{NNH}*\text{NO}_2 \dots \\
 & +k_{31}*\text{N}_2\text{H}_2*M +k_{32}*\text{N}_2\text{H}_2*O +k_{36}*\text{N}_2\text{H}_2*OH +k_{37}*\text{N}_2\text{H}_2*H +k_{38}*\text{N}_2\text{H}_2*NH \\
 & +k_{39}*\text{N}_2\text{H}_2*\text{NH}_2 +k_{51}*\text{NH}_2*\text{NO} +k_{132}*\text{HNNO}*OH +k_{133}*\text{HNNO}*H \\
 & +k_{134}*\text{HNNO}*O;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{N}_2\text{H}_4)/dt = & -k_{42}*H*\text{N}_2\text{H}_4 -k_{43}*\text{NH}_2*\text{N}_2\text{H}_4 -k_{44}*\text{O}*\text{N}_2\text{H}_4 -k_{45}*\text{OH}*\text{N}_2\text{H}_4 \dots \\
 & +k_{41}*\text{NH}_2*\text{NH}_2*M;
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{HNNO})/dt = & -k_{54}*\text{HNNO}*H -k_{55}*\text{HNNO}*O -k_{56}*\text{HNNO}*OH -k_{61}*\text{HNNO}*\text{NO} \\
 & -k_{132}*\text{HNNO}*OH -k_{133}*\text{HNNO}*H -k_{134}*\text{HNNO}*O \dots \\
 & +k_{53}*\text{NH}_2*\text{NO} +k_{135}*\text{HNO}*\text{NO};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d(\text{HO}_2)/dt = & -k_{72}*\text{NO}*\text{HO}_2 -k_{74}*\text{HO}_2*\text{NO} -k_{84}*\text{OH}*\text{HO}_2 -k_{85}*\text{H}*\text{HO}_2 -k_{86}*\text{O}*\text{HO}_2 \\
 & -k_{91}*\text{H}*\text{HO}_2 -2*k_{92}*\text{HO}_2*\text{HO}_2 -k_{114}*\text{HO}_2*\text{SO}_2 -k_{136}*\text{NH}_2*\text{HO}_2 \\
 & -k_{146}*\text{CO}*\text{HO}_2 -k_{150}*\text{CO}*\text{HO}_2 -k_{155}*\text{CH}_2\text{O}*\text{HO}_2 -k_{166}*\text{CH}_4*\text{HO}_2 \\
 & -k_{185}*\text{HO}_2*H -k_{186}*\text{HO}_2*H -k_{187}*\text{HO}_2*H -k_{188}*\text{HO}_2*O -k_{189}*\text{HO}_2*\text{H}_2\text{O} \dots \\
 & -k_{190}*\text{HO}_2*OH -k_{208}*\text{HS}*\text{HO}_2 -k_{209}*\text{HS}*\text{HO}_2 -k_{219}*\text{HO}_2*S \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+k67*OH*N2O +k71*NNH*O2 +k81*H*O2*M +k82*H*O2*N2 \\
&+k83*H*O2*O2*O2 +k94*H2O2*H +k95*H2O2*OH +k132*HNNO*OH \\
&+k137*NH2*O2 +k157*HCO*O2 +k162*CH4*O2 +k176*CH3O*O2 \\
&+k192*H2O2*O +k206*HS*H2O2 +k216*HSO*O2;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(H2O2)/dt = &-k93*H2O2*M -k94*H2O2*H -k95*H2O2*OH -k191*H2O2*H \\
&-k192*H2O2*O -k206*HS*H2O2 \dots \\
&+k92*HO2*HO2 +k144*OH*HONO +k155*CH2O*HO2 +k166*CH4*HO2 \\
&+k189*HO2*H2O +k208*HS*HO2;
\end{aligned}$$

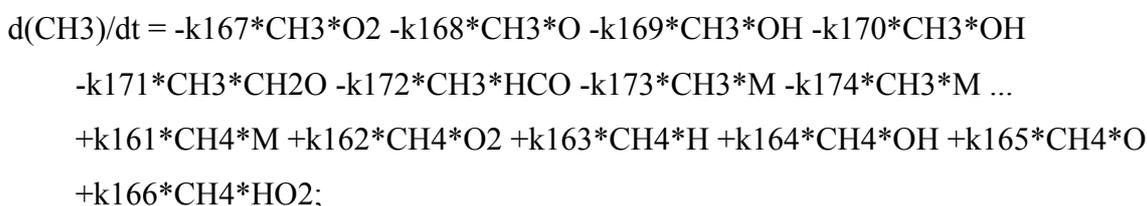
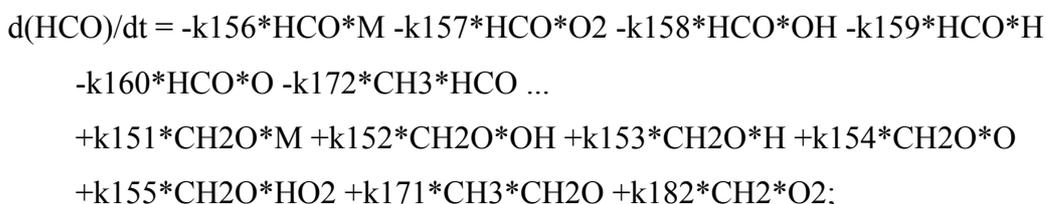
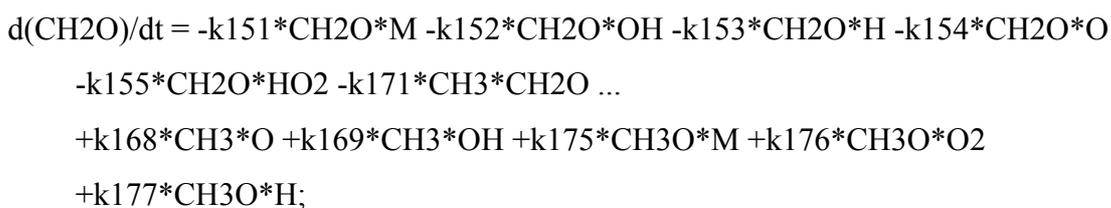
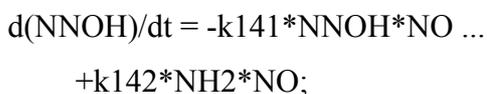
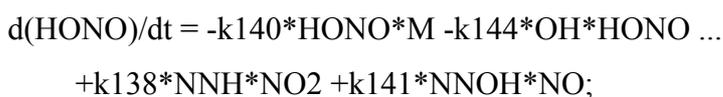
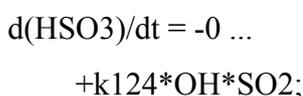
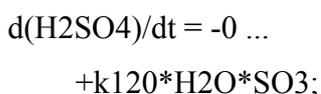
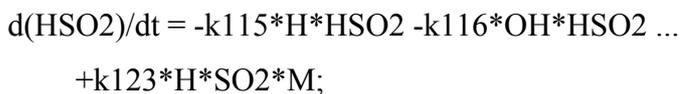
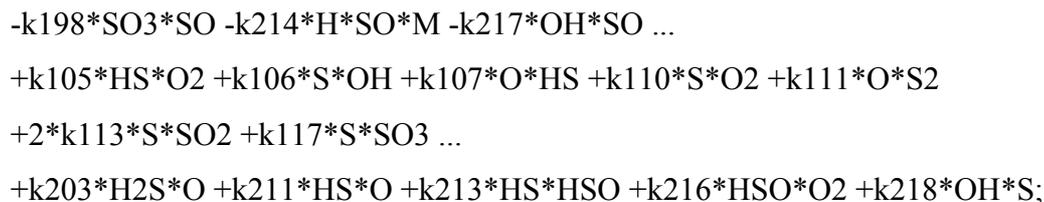
$$\begin{aligned}
d(S)/dt = &-k99*S*HS-k106*S*OH-k109*S*H2O-k110*S*O2 -k113*S*SO2 -k117*S*SO3 \\
&-k201*HS*S -k218*OH*S -k219*HO2*S \dots \\
&+k100*H*HS+k102*HS*HS+k111*O*S2 +k193*SO*SO +k200*HS*H \\
&+k208*HS*HO2 +k210*HS*O +k212*HS*OH;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(SO)/dt = &-k104*SO*OH-k112*SO*O2 -k118*SO*SO3 -k121*O*SO*M -2*k193*SO*SO \\
&-k194*SO*O*M -k196*SO*O2*M -k198*SO3*SO \dots \\
&-k214*H*SO*M -k217*OH*SO \dots \\
&+k105*HS*O2+k106*S*OH+k107*O*HS+k110*S*O2 +k111*O*S2 \\
&+2*k113*S*SO2 +k117*S*SO3 +k203*H2S*O +k211*HS*O \dots \\
&+k213*HS*HSO +k216*HSO*O2 +k218*OH*S;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(HS)/dt = &-k99*S*HS-k100*H*HS-2*k102*HS*HS-k105*HS*O2-k107*O*HS \\
&-k200*HS*H -k201*HS*S -k206*HS*H2O2 \dots \\
&-k207*HS*O2 -k208*HS*HO2 -k209*HS*HO2 -k210*HS*O -k211*HS*O \\
&-k212*HS*OH -k213*HS*HSO \dots \\
&+k101*H*H2S+k103*OH*H2S+k108*O*H2S+k109*S*H2O+k199*H2S*M \\
&+k202*H2S*O +k205*H2S*OH +k215*HSO*O +k219*HO2*S;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(S2)/dt = &-k111*O*S2 \dots \\
&+k99*S*HS+k201*HS*S;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(SO)/dt = &-k112*SO*O2 -k118*SO*SO3 -k121*O*SO*M -2*k193*SO*SO \\
&-k194*SO*O*M -k196*SO*O2*M \dots
\end{aligned}$$



$$d(\text{CH}_3\text{O})/dt = -k_{175} \cdot \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{M} - k_{176} \cdot \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{O}_2 - k_{177} \cdot \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{H} \dots \\ + k_{167} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2 + k_{170} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH};$$

$$d(\text{N})/dt = -k_{97} \cdot \text{N} \cdot \text{O}_2 \dots \\ + k_{10} \cdot \text{H} \cdot \text{NH} + k_{12} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} + k_{13} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + k_{96} \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2 + k_{98} \cdot \text{H} \cdot \text{NO} \\ + k_{129} \cdot \text{NH} \cdot \text{H} + k_{131} \cdot \text{H} \cdot \text{N}_2;$$

$$d(\text{HSO})/dt = -k_{213} \cdot \text{HS} \cdot \text{HSO} - k_{215} \cdot \text{HSO} \cdot \text{O} - k_{216} \cdot \text{HSO} \cdot \text{O}_2 \dots \\ + k_{204} \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{O} + k_{214} \cdot \text{H} \cdot \text{SO} \cdot \text{M};$$

$$d(\text{CH}_2)/dt = -k_{178} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{179} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{180} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{181} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \\ - k_{182} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 - k_{183} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} - k_{184} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \dots \\ + k_{173} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{M} + k_{174} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{M};$$

## ANEXO – III

### Fontes de Amônia e Gases em Fornos de Coque

O gás produzido nos fornos de coque é denominado COG ("coke oven gas"). Ele sai com uma temperatura entre 700 e 800°C e é imediatamente borrifado com água para ser resfriado a 80°C, antes de ser enviado ao refrigerador principal. Nesta operação a água borrifada absorve uma pequena quantidade de amônia e, quando o excesso de água é removido do circuito para manter o fluxo constante, esta geralmente contém no mínimo 4 g/l do total de amônia. Esta amônia tem que ser removida, totalmente ou parcialmente, da água residual antes de ser descarregada em rios, mar ou outras águas, para cumprir os requisitos das agências ambientais.

Durante a destilação do carvão, parte do nitrogênio contido neste é transformado em compostos de nitrogênio e a maioria em amônia. O total de amônia produzido num forno de coque pode atingir de 8 a 10 g/Nm<sup>3</sup>, de acordo com as características do carvão e das condições do processo. A maior parte da amônia do COG não é absorvida por borrifação de água, por causa da alta temperatura e o curto tempo de contato e permanece no gás, em uma concentração de 6 a 9 g/Nm<sup>3</sup>, e deve ser removida até atingir uma concentração de 0,03 a 0,05 g/Nm<sup>3</sup> por duas razões:

1. Razões ecológicas: a combustão de gás em fornos de coque com alto conteúdo de NH<sub>3</sub> gera muito NO<sub>x</sub>;
2. Razões técnicas: a alta concentração de NH<sub>3</sub> em tubos e equipamentos causa corrosão em superfícies de aço carbono.

Assim, o COG recebe tratamento posterior de lavagem, em que são retirados, entre outros, a amônia, o ácido sulfídrico e os particulados. O tratamento da água utilizada para esta lavagem dá origem ao vapor amoniacal.

O COG limpo é então armazenado e distribuído para outras unidades que necessitam de combustível. Sua composição depende do tipo de carvão utilizado, mas pode-se considerar a

seguinte composição média: 60 % de H<sub>2</sub>, 25 % de CH<sub>4</sub>, 5 % de CO, 2 % de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> e 8 % de outros gases. Por sua elevada concentração de hidrogênio e metano, este gás, com poder calorífico médio de 17000 kJ/Nm<sup>3</sup> é importante fonte energética na indústria siderúrgica.

Os vapores de amônia produzidos pelas colunas de destilação são conduzidos até a câmara de combustão. O gás de combustão, com uma temperatura de aproximadamente 1100°C, é aproveitado para a produção de vapor saturado em uma caldeira a jusante, sendo posteriormente conduzido até uma das chaminés das baterias.

## ANEXO - IV

### Sonda Lâmbda

O Sensor Lâmbda gera tensão elétrica (milivolts) conforme o teor de oxigênio nos gases de escape.

O "coração" de um Sensor Lâmbda é um elemento em formato de dedal, feito de dióxido de zircônio (um material cerâmico), coberto interna e externamente por uma fina camada de platina microporosa. Esse elemento é, na verdade, uma célula galvânica (pilha).

Quando o dióxido de zircônio é aquecido acima de 300°C, ele se torna um condutor elétrico, conduzindo os íons de oxigênio da camada interna de platina (em contato com a atmosfera) para a externa (em contato com os gases de escape).

Valores altos de milivoltagem significam que praticamente todo o oxigênio injetado na câmara de combustão foi consumido, restando quase nada nos gases de escape.

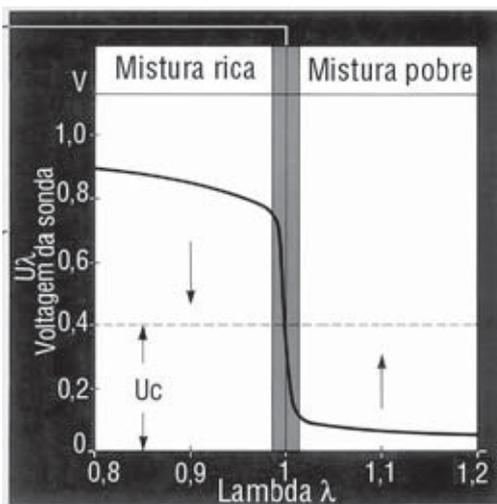
Valores baixos de milivoltagem significam que o oxigênio está sendo injetado além do necessário para a queima do combustível. **[informações técnicas (sensor Lâmbda) - MTE THONSOM]**

Fator Lâmbda ( $\lambda$ ):

$$\lambda = \frac{\textit{taxa\_real}}{\textit{taxa\_etequiometrica}}$$

**Equação IV.1**

em que taxa é a relação ar/combustível .



**Figura IV.1** - Curva de tensão da sonda Lâmbda. Valores acima de 850mV indicam mistura rica, menores que 60mV mistura pobre e 450mV mistura ideal

## ANEXO - V

### Conceitos de Acústica

A **velocidade de propagação** do som depende da densidade e da pressão do ar e pode ser calculada pela equação:

$$V = \sqrt{1,4 \cdot \frac{P}{D}}$$

*Equação V.1*

em que P é a pressão ambiente e D a densidade no SI. Se tomarmos  $P = 10^5$  Pa e  $D = 1,18$  kg/m<sup>3</sup>, obteremos a velocidade  $V = 344,44$  m/s.

Devemos levar em consideração que a densidade do ar é bastante influenciada pelo vapor d'água (umidade). Porém, o fator que mais influi na velocidade do som é a temperatura.

De uma maneira aproximada, entre - 30 °C e + 30 °C podemos calcular a velocidade do som no ar em função da temperatura, pela seguinte equação:

$$V = 331,4 + 0.607 \cdot t$$

*Equação V.2*

em que a velocidade V está em m/s e a temperatura T em ° Celsius.

A tabela V.1 mostra a velocidade de propagação do som no ar em função da temperatura, supondo-se uma umidade relativa de 50%. Para outros meios de propagação, o som tem velocidades diferentes, conforme a tabela V.2.

**Tabela V.1 Velocidade do som em função da temperatura**

Graus Celsius	Velocidade do som (m/s)
- 20	319
- 10	326
0	332
10	338
20	344
30	355

**Tabela V.2 Velocidade do som em outros meios**

	MEIO	Velocidade do som (m/s)
Gases	Hidrogênio (0°C)	1261
	Hidrogênio (15°C)	1290
	Nitrogênio (0°C)	377
	Nitrogênio (15°C)	346
	Oxigênio (0°C)	346
	Oxigênio (15°C)	324
Líquidos	Água (20°C)	1490
	Benzeno (20°C)	1250
	Clorofórmio (20°C)	960
	Etanol (20°C)	1168
Sólidos	Aço (20°C)	5000
	Alumínio (20°C)	5040
	Chumbo (20°C)	1200
	Cobre (20°C)	3710
	Latão (20°C)	3500
	Rochas	até 6000
	Vidro	5370

### 1. Atenuação

Outro fator importante na propagação do som é a atenuação. O som ao se propagar sofre uma diminuição na sua intensidade.

A. Dispersão das ondas: o som ao se propagar no ar livre (ondas esféricas) tem a sua área de propagação aumentada em função do aumento da área da esfera. Como a energia sonora (energia de vibração das moléculas de ar) é a mesma, ocorre uma diluição dessa energia, causando uma atenuação na intensidade. Cada vez que dobramos a distância da fonte, a área da esfera aumenta 4 vezes, diminuindo a intensidade sonora em 4 vezes, ou 6 dB.

A **atenuação** do som na propagação:

- **é diretamente proporcional à frequência**, ou seja, o som agudo "morre" em poucos metros, enquanto que o som grave se pode ouvir a quilômetros de distância.
- **é inversamente proporcional à temperatura.**
- **é inversamente proporcional à umidade.**
- a poluição do ar, principalmente o **monóxido e dióxido de carbono** que são muito absorventes, atenuam bastante o som.
- **não sofre influência da pressão.**

A **Velocidade do Som** na propagação:

- **é diretamente proporcional à temperatura.**
- **é diretamente proporcional à umidade.**
- **não sofre influência da pressão atmosférica.**
- **não varia com a frequência.**

Portanto, na propagação se o ar oferece maior resistência à transmissão de altas frequências causa uma distorção no espectro de frequências. Por isso que, nos sons produzidos a grandes distâncias, nós ouvimos com maior nível os sons graves, ou seja, os sons agudos são atenuados na propagação.

## B. Intensidade

A intensidade do som é a quantidade de energia contida no movimento vibratório. Essa intensidade se traduz com uma maior ou menor amplitude na vibração ou na onda sonora. Para um som de média intensidade essa amplitude é da ordem de centésimos de milímetros.

A intensidade de um som pode ser medida através de dois parâmetros:

- a **energia** contida no movimento vibratório ( **$W/cm^2$** )
- a **pressão do ar** causado pela onda sonora ( **$BAR = 1 \text{ dina/cm}^2$** )

Como valor de referência para as medições, fixou-se a menor intensidade sonora audível. Esse valor, obtido da média da população, foi de:

- para **energia** =  $10^{-16}$  W/cm<sup>2</sup>

- para **pressão** =  $2 \times 10^{-4}$  BAR

Como podemos notar, do ponto de vista físico, a energia contida num fenômeno sonoro é desprezível. A energia sonora contida num grito de "gol" de um estádio de futebol lotado mal daria para aquecer uma xícara de café. Se a energia da voz de toda a população de uma cidade como Bauru fosse transformada em energia elétrica seria o suficiente apenas para acender uma lâmpada de 50 ou 60 Watts.

Ao fazermos uma relação entre a intensidade sonora e a audição, novamente nos encontramos com a **Lei de Weber**, ou seja, conforme aumentamos a intensidade sonora, o nosso ouvido fica cada vez menos sensível; ou ainda, precisamos aumentar a intensidade de maneira exponencial para que o ouvido "sinta" o som de maneira linear.

Desta maneira, quando escutamos um aparelho de som que esteja reproduzindo 20 Watts de potência elétrica, e aumentamos instantaneamente a sua potência para 40 Watts, o som nos parecerá mais intenso. Se quisermos agora aumentar mais uma vez o som para que resulte na mesma sensação de aumento, teremos que passar para 80 Watts.

Portanto, usamos uma escala logarítmica para a intensidade sonora, da mesma maneira que usamos para a frequência.

Para sentirmos melhor o problema, analisemos o gráfico da figura V.3, onde temos intensidades sonoras desde  $10^{-16}$  W/cm<sup>2</sup> (limiar de audibilidade) até  $10^{-2}$  W/cm<sup>2</sup> (limiar da dor). Nota-se que o nosso ouvido tem capacidade de escutar sons cuja diferença de intensidade é de cem trilhões de vezes. Se quiséssemos usar a escala linear de intensidade sonora teríamos que dizer, por exemplo, que o ruído da rua de uma cidade é 100 milhões de vezes mais intenso que o menor som audível. Logo se vê a improbabilidade desses números: matematicamente são impraticáveis e, fisiologicamente, não refletem a sensação audível.

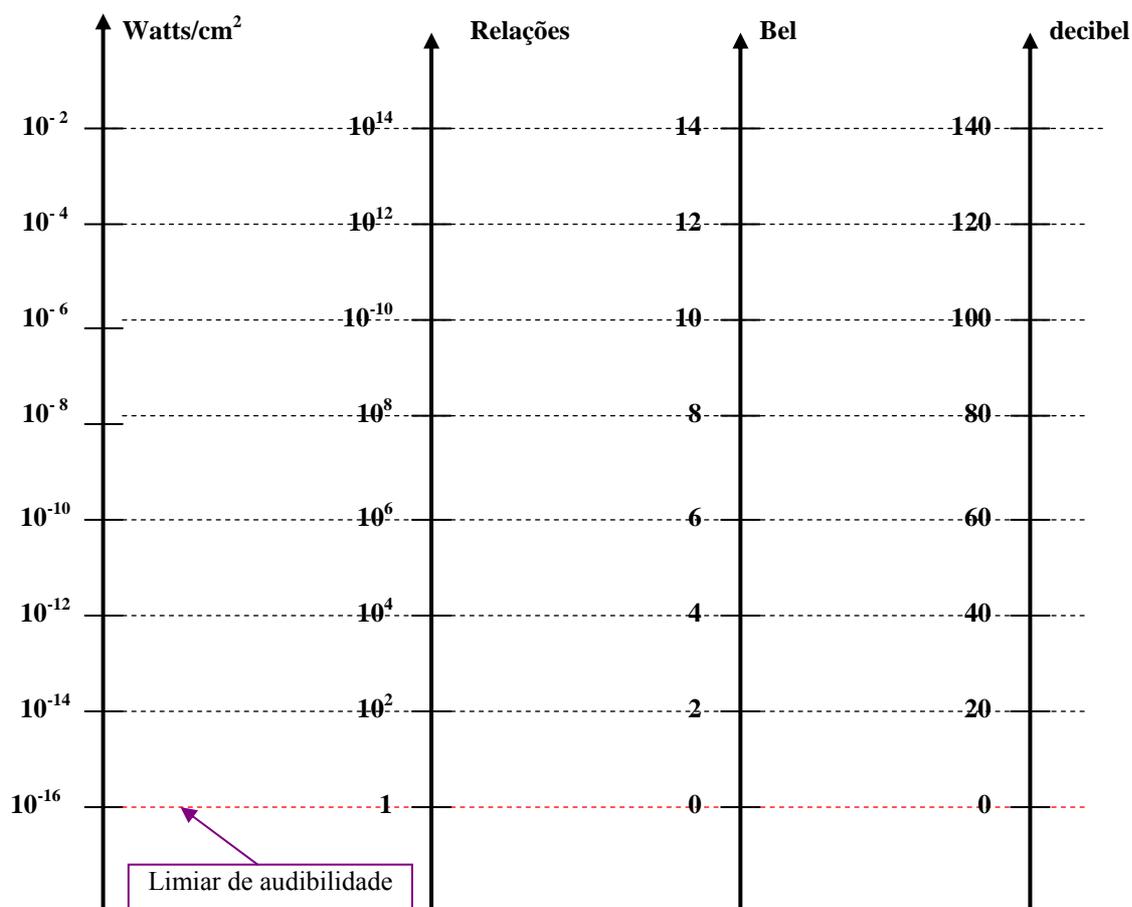


Figura V.1 - Esquema da formação da escala em decibels

Para contornar esses problemas lançamos mão da escala logarítmica. Vamos usar apenas o expoente da relação (figura V.3) e dizer que o ruído da rua é de **8 BELs** acima do limite de audibilidade (com valor de **0 BEL**). O nome **BEL** foi dado em homenagem a **Alexandre Graham Bell**, pesquisador de acústica e inventor do telefone.

Agora a escala ficou reduzida em excesso, pois entre o limiar de audibilidade e o ruído da rua existem mais de 8 unidades de sons audíveis. Foi criado, então, o **décimo do BEL**, ou seja, o **decibel**. Dizemos agora que o ruído da rua é de **80 dB** (com o "d" minúsculo e o "B" maiúsculo), acima do valor de referência.

**Portanto, o número de decibels (dB) nada mais é que aquele expoente da relação das intensidades físicas, multiplicado por 10.**

A intensidade sonora medida em decibels é definida como Nível de Intensidade Sonora (NIS) ou Sound Intesity Level (SIL), em inglês.

Portanto devemos sempre ter em mente:

- **Intensidade Sonora  $p$  Watts /  $cm^2$**
- **Nível de Intensidade Sonora - NIS -  $p$  decibels (dB)**

A unidade de medida de intensidade sonora é  $W / cm^2$  ou BAR.

O decibel *não é uma unidade de medida*, mas apenas uma escala.

Assim, o NIS, medido em decibels, satisfaz a construção fisiológica do nosso ouvido. Matematicamente podemos escrever:

$$NIS = 10 \cdot \log \frac{I}{I_{ref}} \quad (V.3)$$

Sendo  $I$  a intensidade sonora de um som e  $I_{ref} = 10^{-16} W / cm^2$ .

Voltando ao exemplo do aparelho de som com 20 Watts, digamos que o aparelho reproduza 60 dB de nível de intensidade sonora no ambiente; com 40 W, o aparelho reproduzirá 63 dB, e com 80 W, 66 dB. Da mesma forma, um avião à jato produz perto de 140 dB de NIS; dois aviões idênticos produzirão 143 dB. Portanto, na escala em decibels, o dobro de uma quantidade cujo valor em decibels seja de 70 dB é 73 dB, assim como o dobro de 120 dB é 123 dB. A metade de 90 dB é 87 dB, assim como a metade 150 dB é 147 dB.

Desta forma, se uma máquina produz 60 dB, mil máquinas idênticas produzirão 90 dB. Para um operário trabalha 8 horas/dia num ambiente com 100 dB de ruído, se ele trabalhar apenas 4 horas/dia ele estaria exposto, em média a 97 dB. As figuras V.2, V.2 e V.4 mostram alguns níveis de intensidade de som.

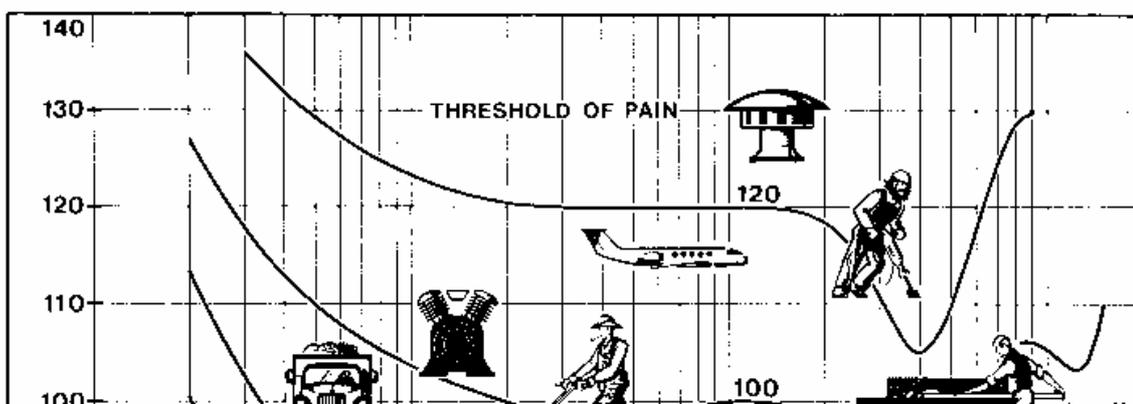
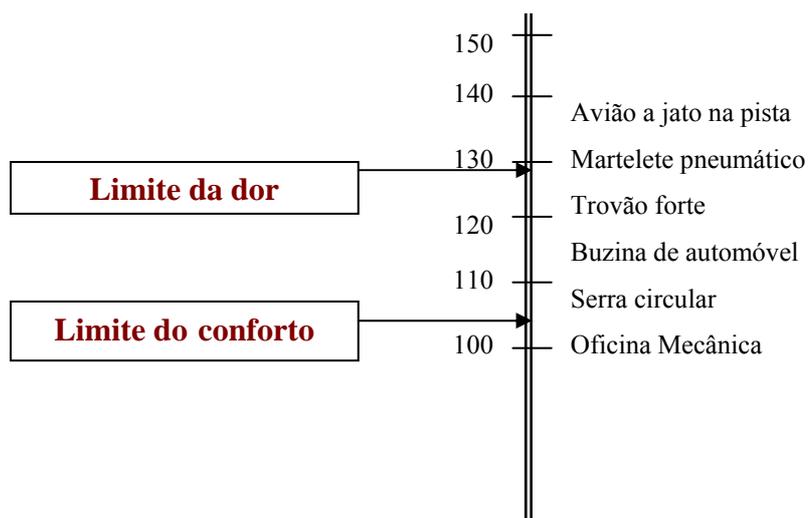


Figura V.2 - Exemplos de Níveis de Intensidade Sonora (NIS)



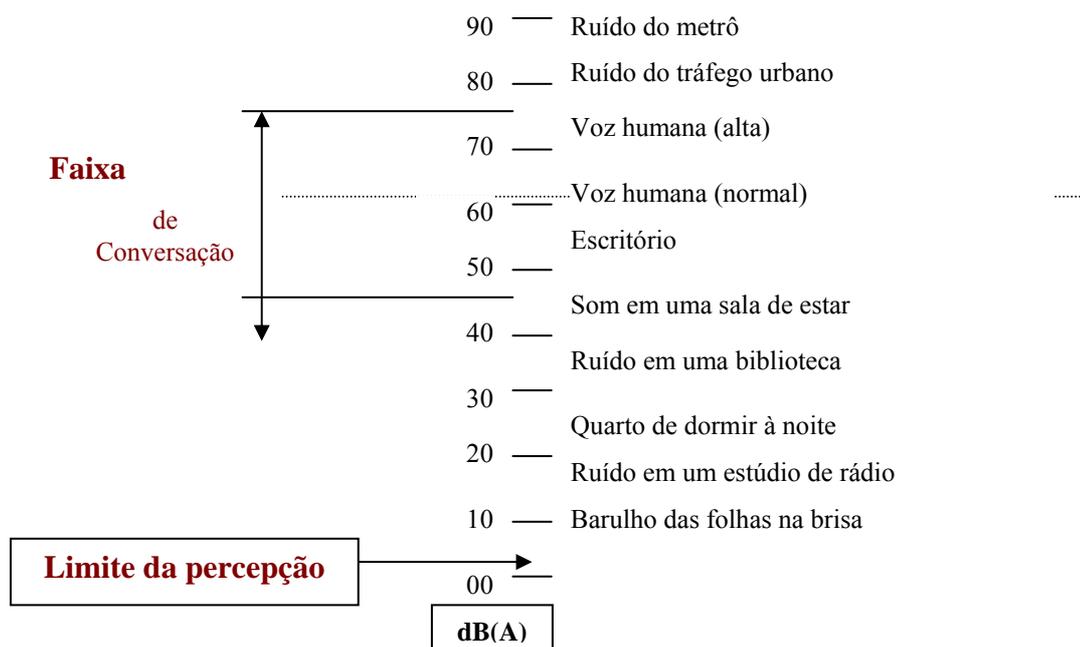
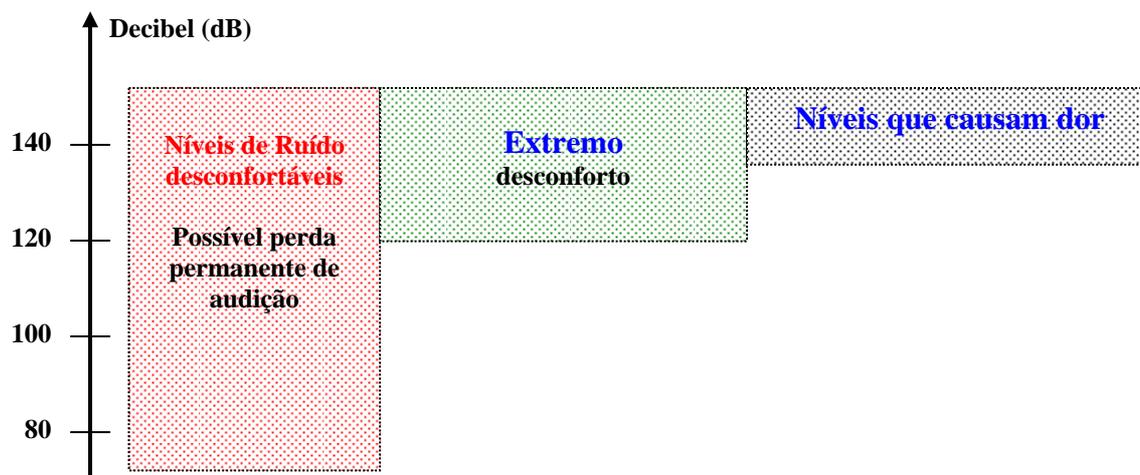


Figura V.3 - Alguns exemplos de intensidade sonora

É importante notar que existe uma nítida divisão entre os sons que se apresentam abaixo e acima da voz humana; os sons com níveis inferiores à nossa voz são naturais, confortáveis e não causam perturbação; ao contrário, os sons superiores à voz humana podem ser considerados ruídos, normalmente são produzidos por máquinas, são indesejáveis e causam perturbação ao homem.

Figura V.4 - Níveis de ruído em ambientes



## B. Timbre

Se tocarmos a mesma nota (mesma frequência) com a mesma intensidade em um piano e em um violino notamos claramente a diferença. Em linguagem comum, dizemos que os seus timbres são diferentes. Portanto, o timbre nos permite reconhecer a fonte geradora do som. Tecnicamente, o timbre é a forma de onda da vibração sonora (fig. V.5).

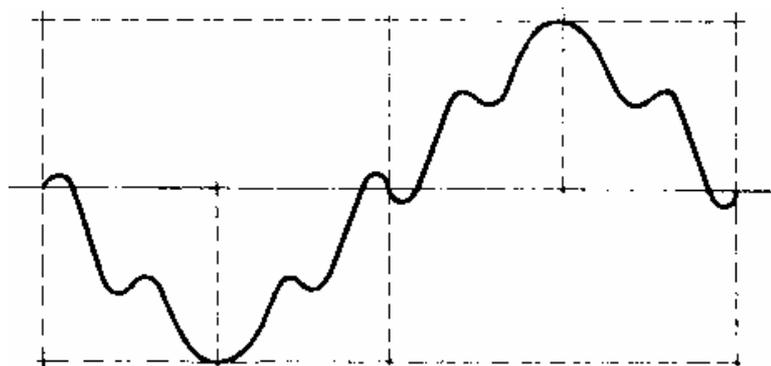


Figura V.5 – Timbre: forma de onda da vibração sonora

## 2. Psicoacústica

A psicoacústica estuda as sensações auditivas para estímulos sonoros. Trata dos limiares auditivos, limiares de dor, percepção da intensidade da frequência do som, mascaramento e os efeitos da audição binaural (localização das fontes, efeito estéreo, surround etc.).

### 2.1. Lei de Weber-Fechner

A Lei de Weber-Fechner faz uma relação entre a intensidade física de uma excitação e a intensidade subjetiva da sensação de uma pessoa. Vale para qualquer percepção sensorial, seja auditiva, visual, térmica, tátil, gustativa ou olfativa. De um modo geral, a Lei de Weber-Fechner pode ser enunciada:

*Enunciado Geral:* O aumento do estímulo, necessário para produzir o incremento mínimo de sensação, é proporcional ao estímulo preexistente.

$$S = k \cdot \Delta I / I$$

( V.4)

Onde **S** é a sensação, **I** a intensidade do estímulo e **k** uma constante.

Aplicando-se para a acústica, o enunciado fica:

Para sons de mesma frequência, a intensidade da sensação sonora cresce proporcionalmente ao logaritmo da intensidade física.

Ou ainda:

Sons de frequência constante, cujas intensidades físicas variam em progressão geométrica, produzem sensações cujas intensidades subjetivas variam em progressão aritmética.

## **ANEXO - VI**

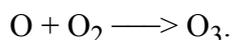
### **Poluentes Contidos em Produtos de Combustão**

O processo de queima de combustíveis contendo enxofre - biomassa, carvão mineral e outros - favorece a formação de diversos compostos poluentes, sendo os principais os óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>), os óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>), os sulfatos de amônio (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Seus efeitos ao meio ambiente e seus mecanismos simplificados de reação são descritos sucintamente a seguir.

#### Óxidos de Nitrogênio

O óxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), denominados conjuntamente como NO<sub>x</sub>, são gerados na maioria dos processos de combustão e são considerados um problema ambiental por contribuírem para formação de ozônio e chuva ácida.

Os óxidos de nitrogênio sofrem, no meio ambiente, transformações fotoquímicas que levam à formação de ozônio (O<sub>3</sub>), com a presença de raios ultravioleta (origem solar), através das reações [Kennedy, 1986, Pinheiro et al., 1992 e World Health Organization, 1987]:



Este é um dos principais processos para a formação de ozônio. O industrial assume papel secundário. O ozônio também se forma com ação de raios UV sobre o  $\text{O}_2$ , mas isto ocorre apenas na estratosfera, e uma fração ínfima deste processo atinge a superfície terrestre.

Os óxidos de nitrogênio dentro das células humanas podem formar com facilidade o íon nitrito,  $\text{NO}_2^-$ , se receberem o oxigênio da hemoglobina formam o  $\text{NO}_3^-$ . O íon  $\text{Fe}^{2+}$  da hemoglobina é oxidado resultando em  $\text{Fe}^{3+}$ . Com esta oxidação, o ferro da hemoglobina perde sua capacidade de ligar-se reversivelmente ao  $\text{O}_2$ . Este fenômeno é chamado de formação de metaemoglobina que, em proporção de 60 a 80 % é letal. A metaemoglobina ou cianose (devido a coloração azulada dos lábios) afeta sobretudo as crianças.

$\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$  são responsáveis por edemas pulmonares, pois ambos são solúveis em gordura, quando penetram profundamente nos alvéolos provocam, também, a desnaturação de proteínas, tornando porosas as paredes dos alvéolos e capilares. Com isto, os pulmões acumulam lentamente um líquido espumoso. O estágio final do edema é a morte por sufocamento.

Nas plantas, o  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$  diminuem a permeabilidade das membranas celulares. A clorofila e o carotenóide são destruídos, diminuindo a capacidade fotossintética. Além disso, os oxidantes bloqueiam a troca gasosa das folhas.

Um outro efeito característico do  $\text{NO}_x$  é a formação de nitrito no interior da célula que tem atividade metagênica, alterando as características hereditárias. Um efeito específico do  $\text{O}_3$  é a ruptura de ligações  $\text{C}=\text{C}$  existentes em substâncias orgânicas. Com concentrações elevadas, os tecidos humanos, vegetais e animais são destruídos. O mesmo ocorre com as borrachas e os plásticos que ficam quebradiços. Nas plantas, isto é perceptível pela coloração prateada.

O  $\text{NO}_x$  emitido durante processo de combustão depende da composição do combustível, do modo de operação e do projeto dos queimadores e câmara de combustão. Cada um desses parâmetros são significativos em relação ao nível final de  $\text{NO}_x$  emitido.

A formação deste poluente é atribuído a três mecanismos distintos, resultando nos chamados  $\text{NO}_x$  térmico, "prompt"  $\text{NO}_x$  e  $\text{NO}_x$  do combustível, [Jones, 1993, Puri, 1993 e Wood, 1994]:

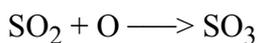
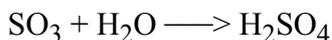
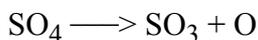
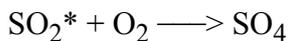
1.  $\text{NO}_x$  térmico - formado a partir da oxidação do  $\text{N}_2$  do ar atmosférico, seu esquema reacional é conhecido como mecanismo de Zeldovich;
2. "Prompt"  $\text{NO}_x$  - formado a partir das reações de radicais O e OH, presentes em concentrações acima do previsto pelo equilíbrio químico do mecanismo de Zeldovich, com o  $\text{N}_2$  do ar;
3.  $\text{NO}_x$  do combustível - formado a partir da quebra das ligações do nitrogênio presente no combustível, o que ocorre mais facilmente do que a quebra das ligações do  $\text{N}_2$  do ar, e reação com oxigênio.

Cada um desses mecanismos é governado por três parâmetros básicos: temperatura de chama, tempo de residência e nível de mistura. O mecanismo de formação do  $\text{NO}_x$  do combustível é mais sensível à estequiometria, não sendo afetado por recirculação ou injeção de água (abaixamento de temperatura).

As técnicas de controle da combustão aproveitam as vantagens do mecanismo cinético de formação de  $\text{NO}_x$  usando o controle de vazão de ar ou de combustível (por estágios) ou introduzindo inibidores.

### Óxidos de Enxofre e Ácido Sulfúrico

Os óxidos de enxofre contribuem decisivamente na formação de "smog", que é a suspensão formada pela mistura de particulados e/ou vapores. O esquema reacional é descrito por [Pinheiro et al., 1992 e World Health Organization, 1987]:



Na primeira reação acima,  $\text{SO}_2^*$  representa dióxido de enxofre ativado. Neste estado, a molécula se encontra com energia suficiente para reagir com outra.

O radical **O** é altamente oxidante e propaga a reação de oxidação do  $\text{SO}_2$ , aumentando sua velocidade significativamente. Assim, nevoeiros com presença de  $\text{SO}_2$  e luz solar (reação ocorre a uma velocidade de 0,1% por hora) transformam-se em verdadeiros aerossóis de ácido sulfúrico.

Em condições normais, o  $\text{SO}_2$ , bastante solúvel em água, deposita-se nas mucosas alcalinas das vias respiratórias superiores, provocando no máximo irritação. Porém, se o  $\text{SO}_2$  for absorvido por partículas, pode penetrar nos alvéolos provocando edemas pulmonares mortais, do mesmo modo que o ozônio. O ácido sulfúrico também é prejudicial aos organismos vivos, mas sua toxicidade é menor do que a do  $\text{O}_3$ .

O  $\text{SO}_2$  bloqueia a fotossíntese por destruição das clorofilas **a** e **b**. No interior das células forma o ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). O  $\text{SO}_2$  também bloqueia a ação da enzima fundamental para fixação do  $\text{CO}_2$ , com conseqüente morte ou destruição de grupos inteiros de células, produzindo manchas visíveis de coloração marrom. Técnicas de redução de emissões de  $\text{SO}_2$  incluem a dessulfuração do combustível e/ou a reação do gás de combustão com agentes alcalinos.

#### Sulfatos de Amônio

Os sulfatos de amônio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) [World Health Organization, 1987 e Wood, 1994] são particulados. Os particulados, de maneira geral, são núcleos para condensação de

vapor d'água, aumentando a quantidade de nuvens e nevoeiros. Eles também diminuem a radiação solar incidente na superfície terrestre, transportam o  $\text{SO}_2$  que se aglomera facilmente às partículas, reduzem a capacidade fotossintética das plantas, pois refletem na faixa de frequência 400 -750 nm, deixando passar o infravermelho, aquecendo e comprometendo o equilíbrio hídrico e penetram profundamente nos pulmões, sedimentando-se nas vias respiratórias.

O sulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , contribui para visibilidade dos gases de exaustão (cor azulada), provocando poluição visual, apesar de ser um fertilizante. O bissulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ , tem consistência similar à parafina, deposita-se sobre as superfícies frias ( $T < 150\text{ }^\circ\text{C}$ ) com as quais entra em contato, podendo provocar corrosão em chaminés de concreto devido ao seu caráter ácido. A temperatura é um fator extremamente importante na formação dos sulfatos. Quanto menor a temperatura, maior a probabilidade de formação.

## ANEXO - VII

### SIMULAÇÕES REALIZADAS COM O MODELO CINÉTICO PARA COMBUSTÃO CONVENCIONAL – CALDEIRA DE VAPORES AMINIACAIS

#### VII.1) Comportamento geral da incineração do vapor amoniacal em função da vazão de COG adicionado à queima.

Nas Figuras VII.1 a VII.4 são apresentados os resultados das simulações para combustão do vapor amoniacal alterando-se a vazão de COG e mantendo o restante constante.

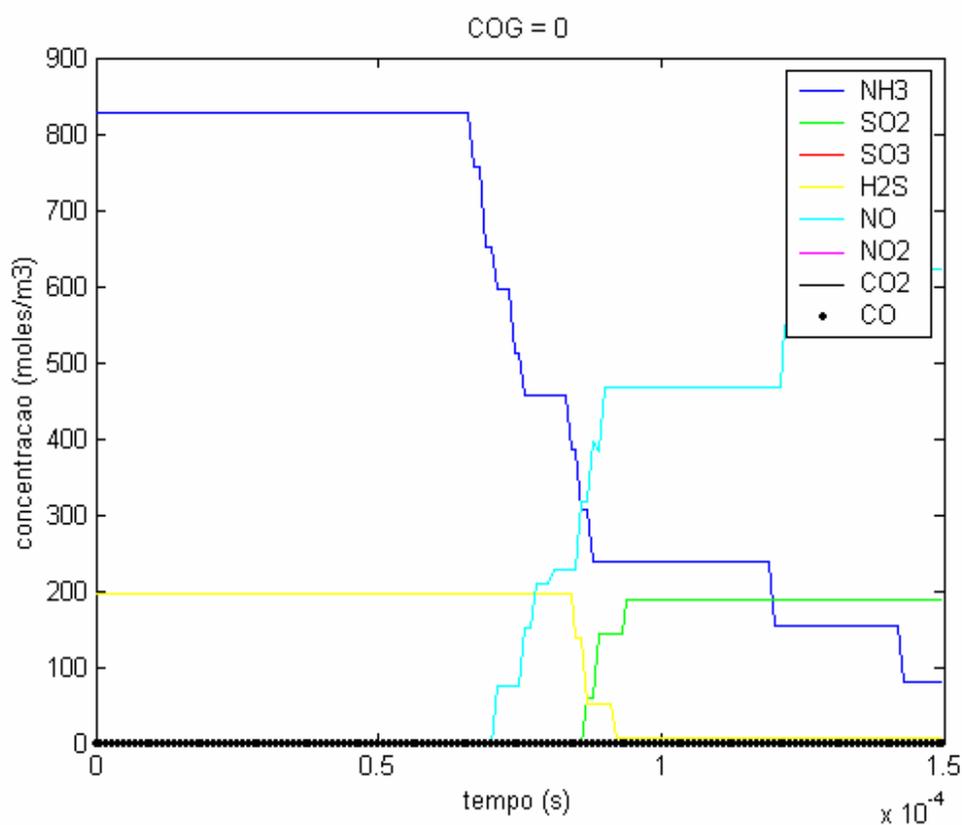


Figura VII.1 - Simulação da combustão vapor amoniacal com zero Nm<sup>3</sup>/h de COG.

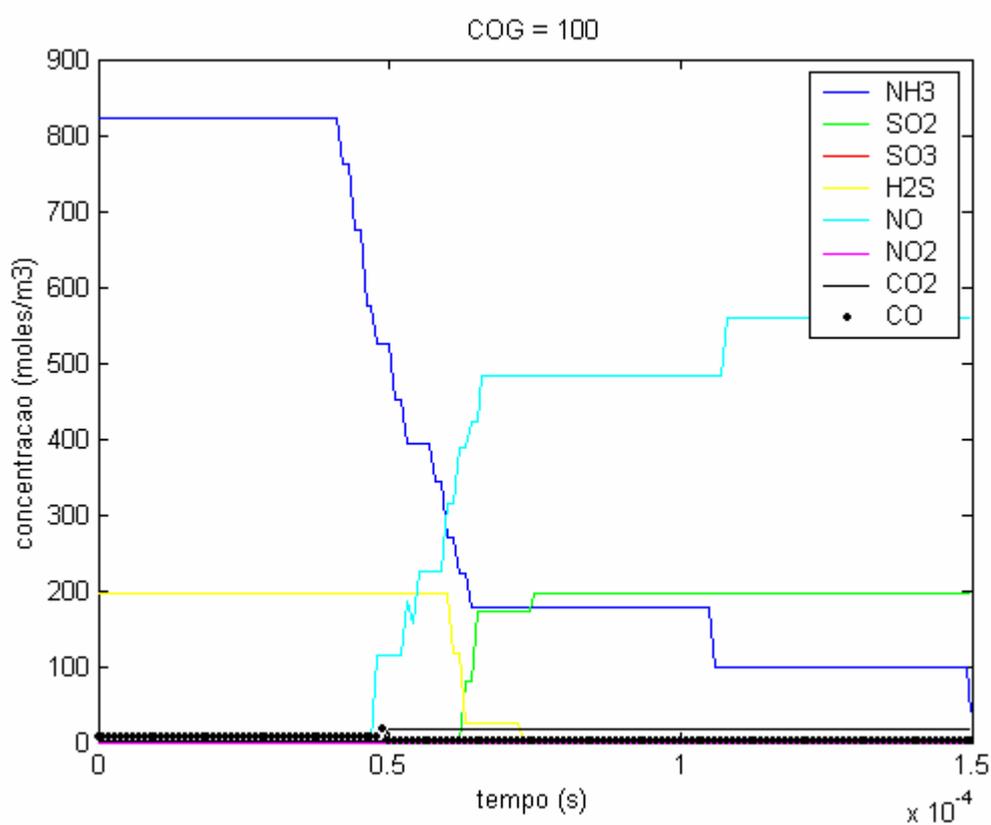


Figura VII.2- Simulação da combustão vapor amoniacal com 100 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

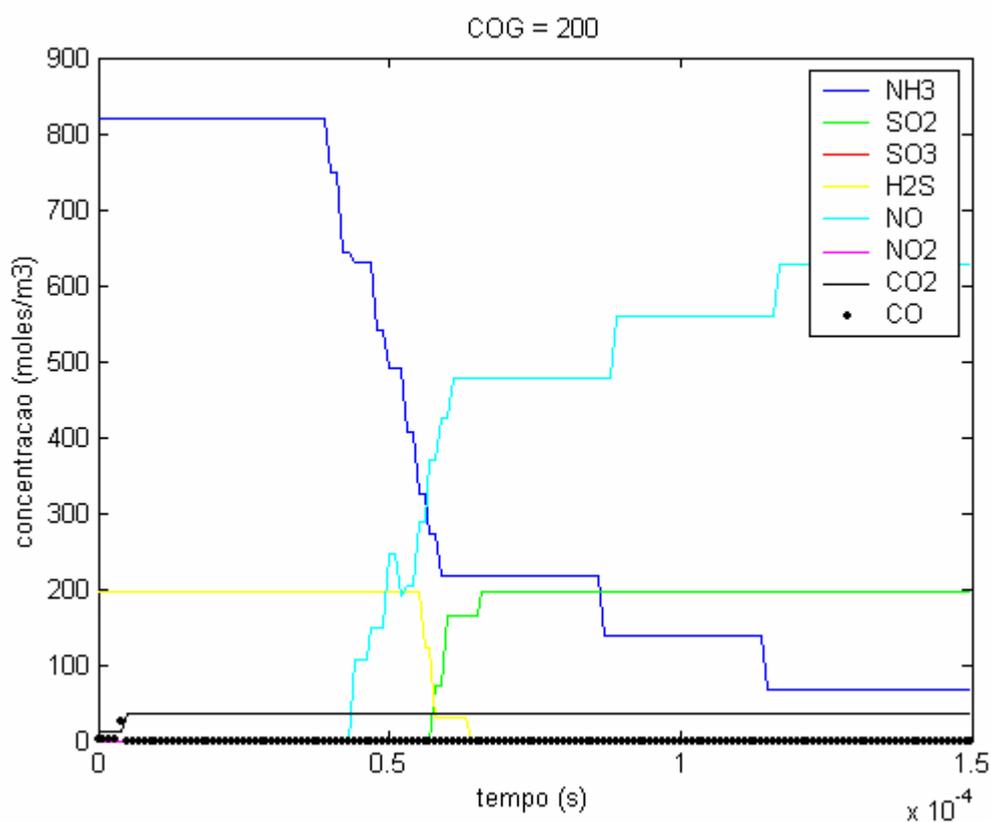


Figura VII.3 : Simulação da combustão vapor amoniacal com 200 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

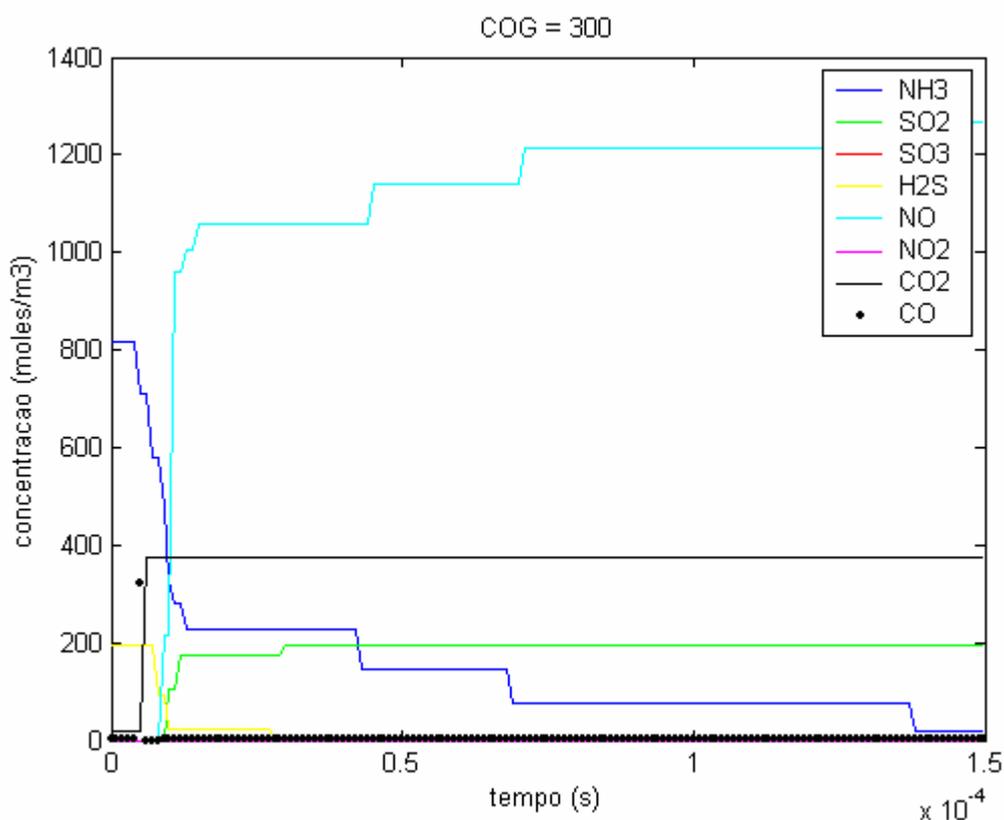


Figura VII.4 : Simulação da combustão vapor amoniacal com 300 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

A partir destas simulações, verifica-se que as reações ocorrem com maior velocidade com a injeção do COG, porém é visível o aumento da formação de NO, um gás poluente.

Outra observação importante é a de que o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) é eliminado muito mais rápido do que a amônia (NH<sub>3</sub>), independente do teor de COG.

## VII.2) Formação de SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> em função da vazão de COG adicionado à queima.

Nas Figuras VII.5 a VII.12 são apresentados os resultados das simulações para formação do dióxido de enxofre e trióxido de enxofre durante a combustão do vapor amoniacal alterando-se a vazão de COG e mantendo o restante constante.

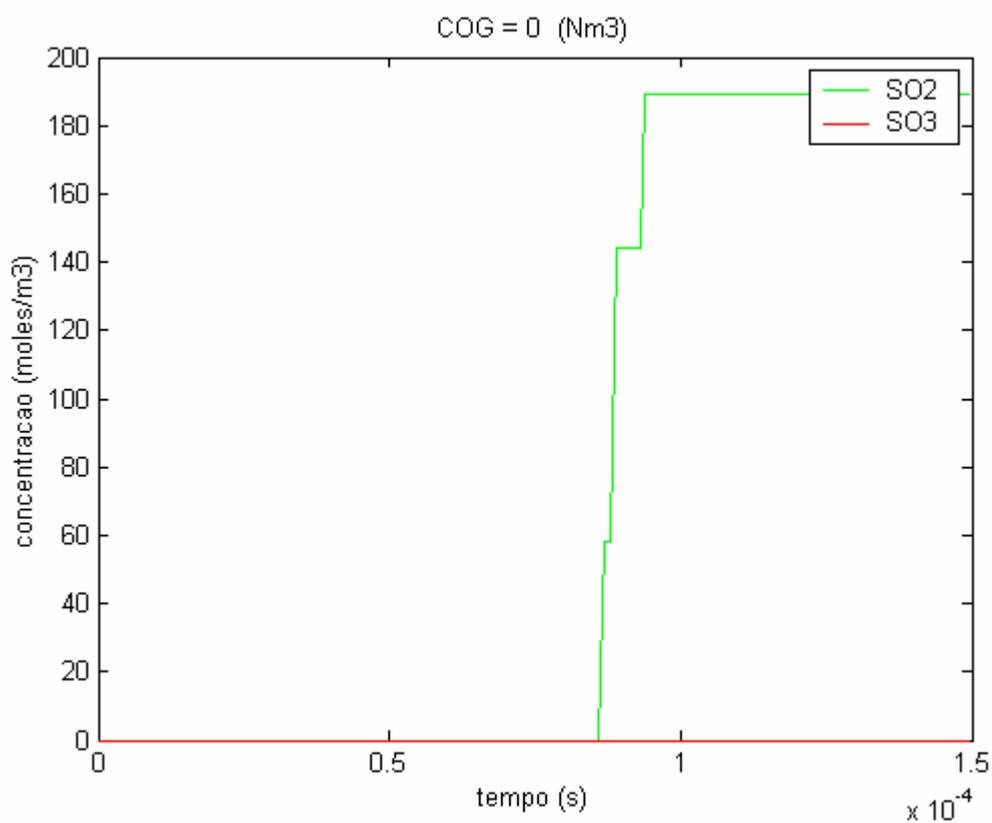


Figura VII.5 : Comportamento do SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> na simulação com zero Nm<sup>3</sup>/h de COG.

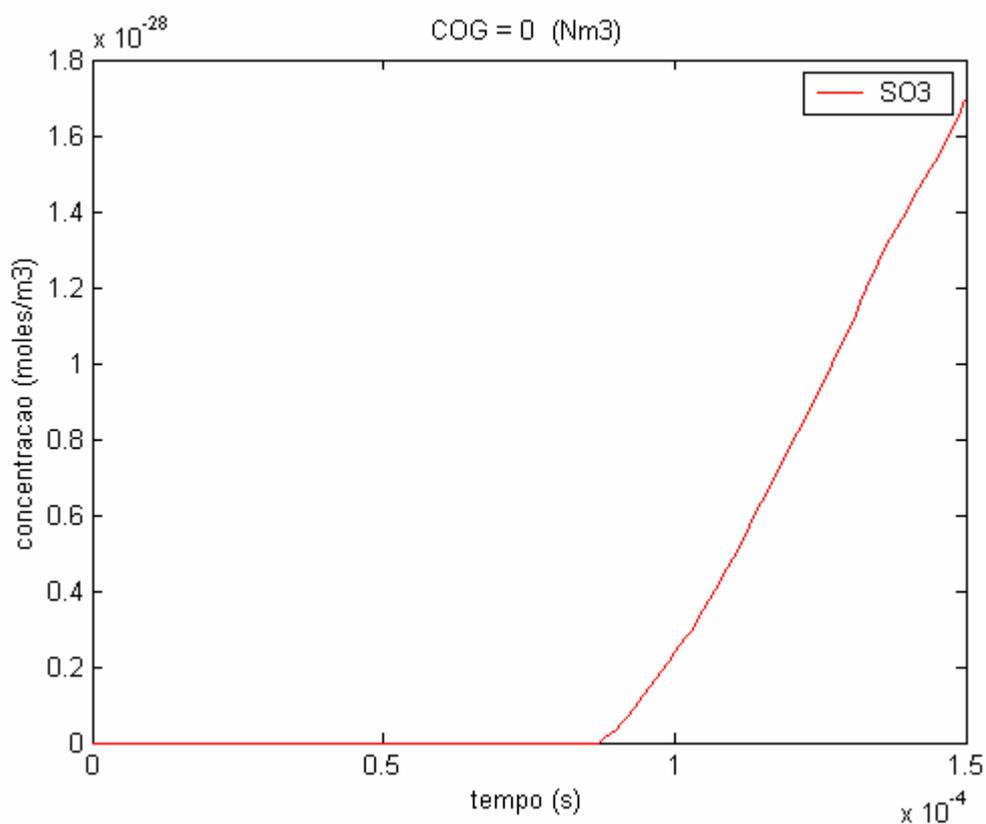


Figura VII.6 - Comportamento do SO<sub>3</sub> na simulação com zero Nm<sup>3</sup>/h de COG

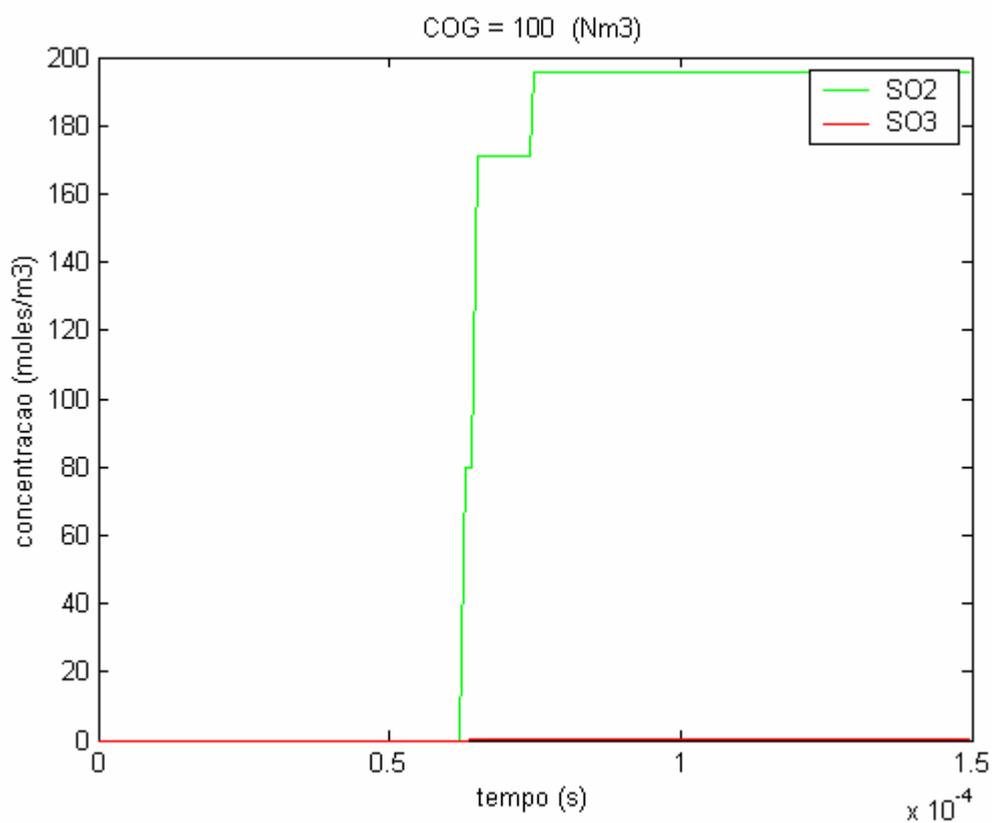


Figura VII.7 - Comportamento do SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> na simulação com 100 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

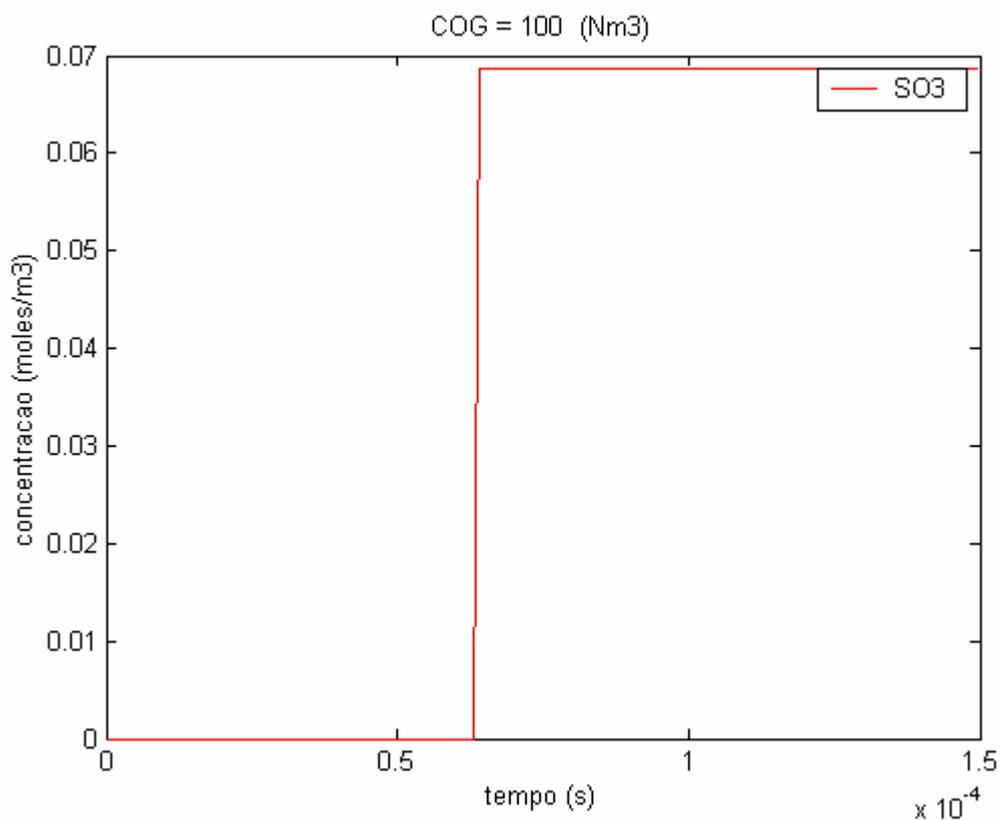


Figura VII.8 : Comportamento do SO<sub>3</sub> na simulação com zero Nm<sup>3</sup>/h de COG.

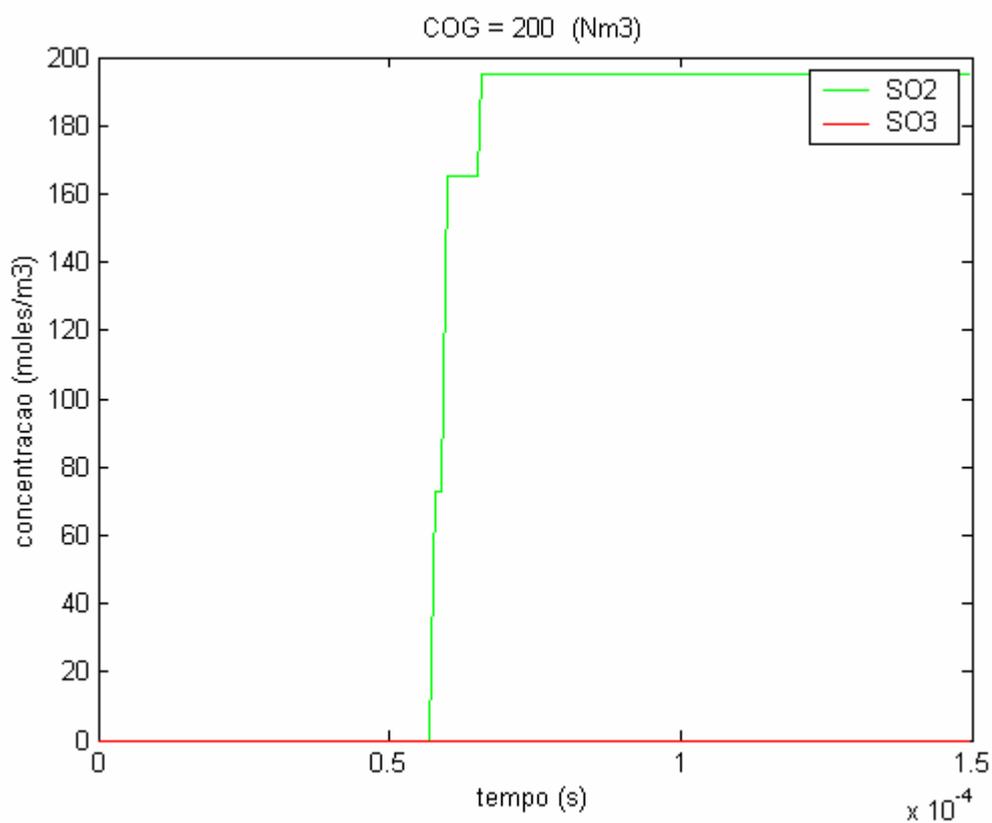


Figura VII.9 : Comportamento do SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> na simulação com 200 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

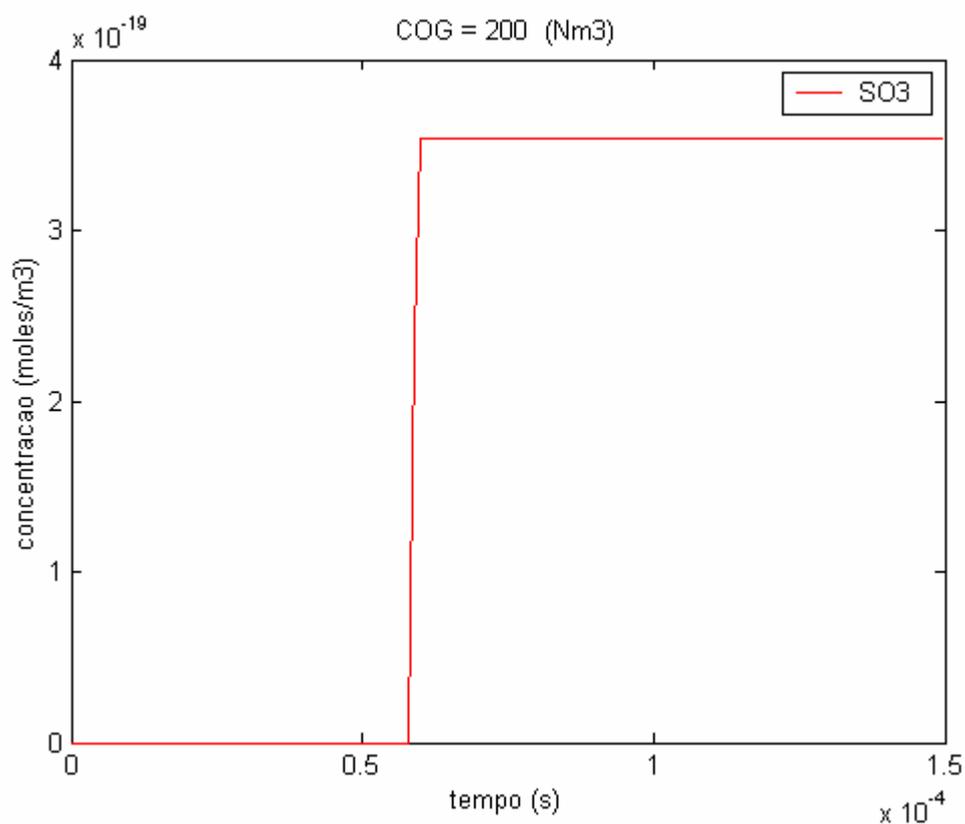


Figura VII.10 : Comportamento do SO<sub>3</sub> na simulação com 200 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

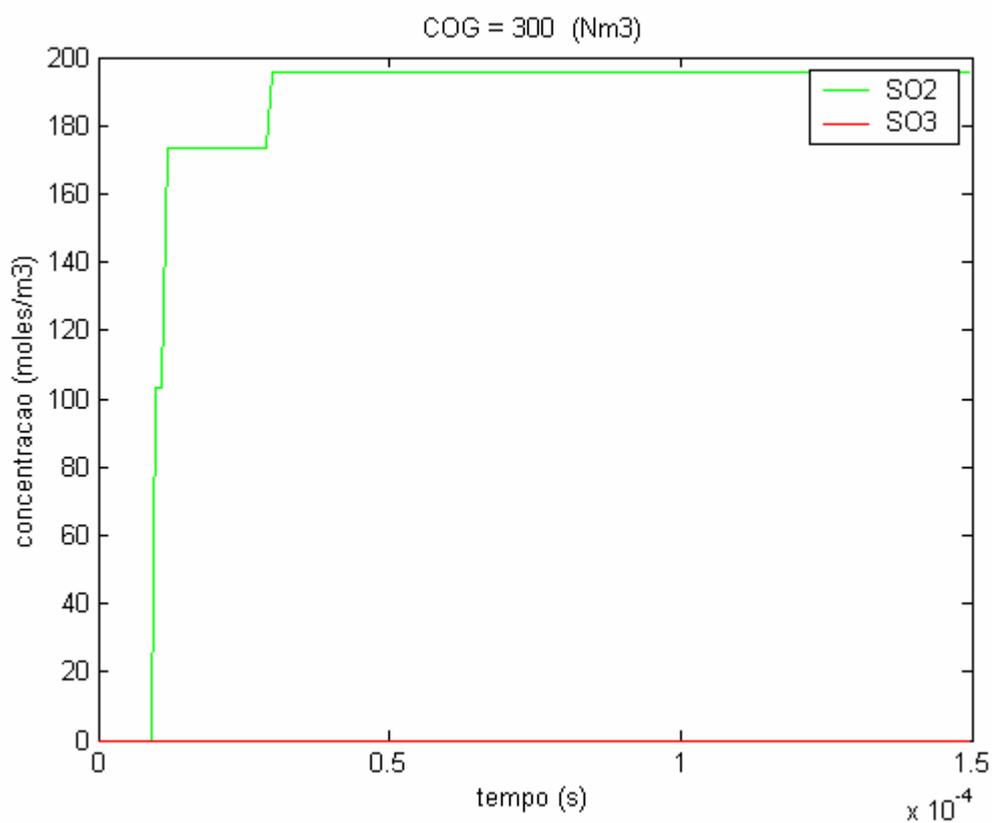


Figura VII.11 - Comportamento do SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> na simulação com 300 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

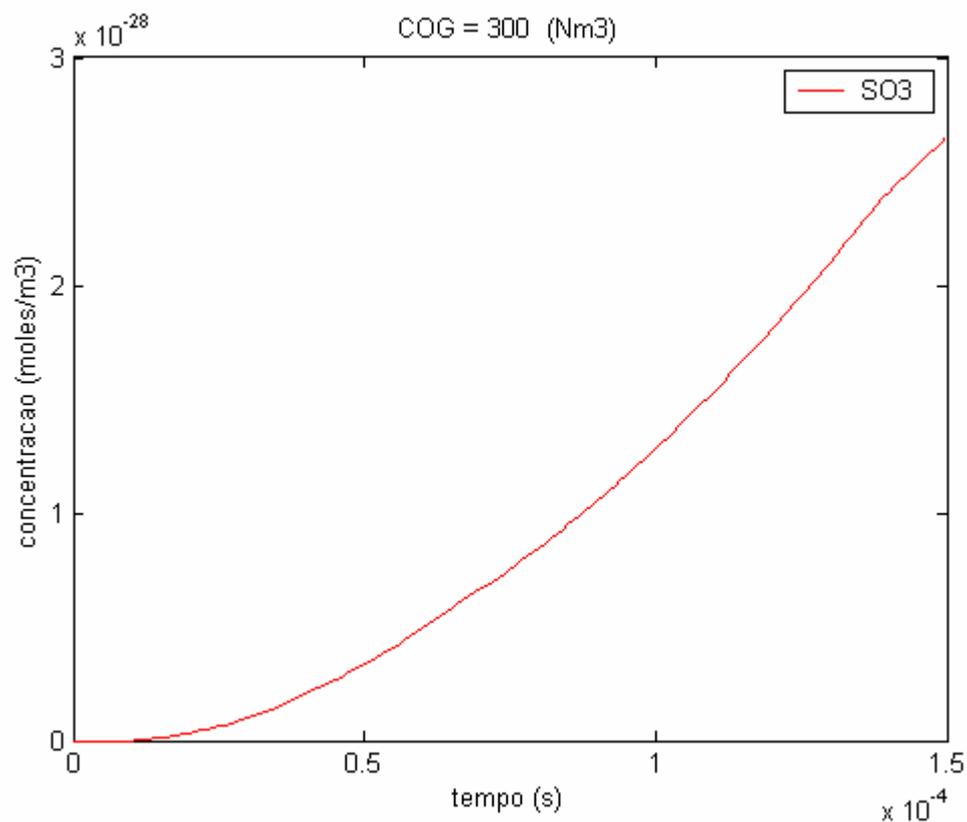


Figura VII.12 - Comportamento do SO<sub>3</sub> na simulação com zero Nm<sup>3</sup>/h de COG.

De acordo com estas simulações, verificamos que a formação de  $\text{SO}_3$  é tanto menor, quanto maior for a utilização do COG como combustível auxiliar. Como o teor de  $\text{SO}_3$  é sempre bem menor do que o de  $\text{SO}_2$ , a formação do  $\text{SO}_2$  é pouco afetada.

### VII.3) Formação de NO e $\text{NO}_2$ em função da vazão de COG adicionado à queima.

Nas Figuras VII.13 a VII.16 são apresentados os resultados das simulações para formação do óxido de nitrogênio (NO) e óxido nítrico ( $\text{NO}_2$ ) durante a combustão do vapor amoniacal alterando-se a vazão de COG e mantendo o restante constante.

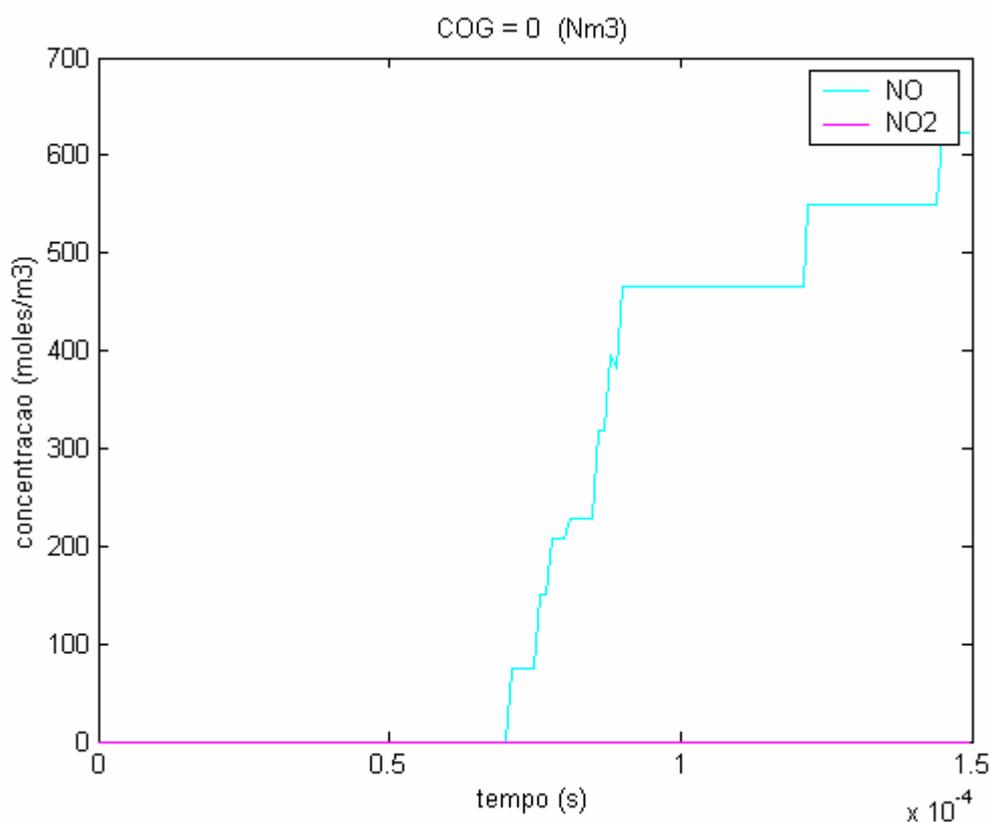


Figura VII.13 : Comportamento do NO e  $\text{NO}_2$  na simulação com zero Nm3/h de COG.

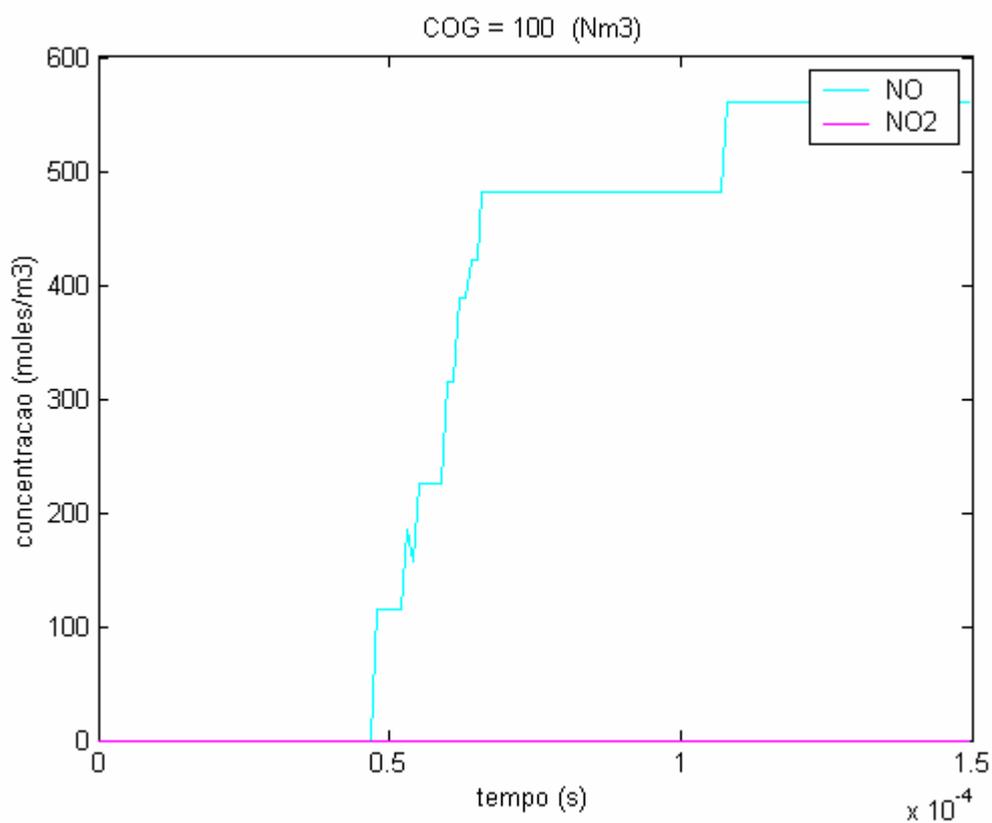


Figura VII.14 : Comportamento do NO e NO<sub>2</sub> na simulação com 100 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

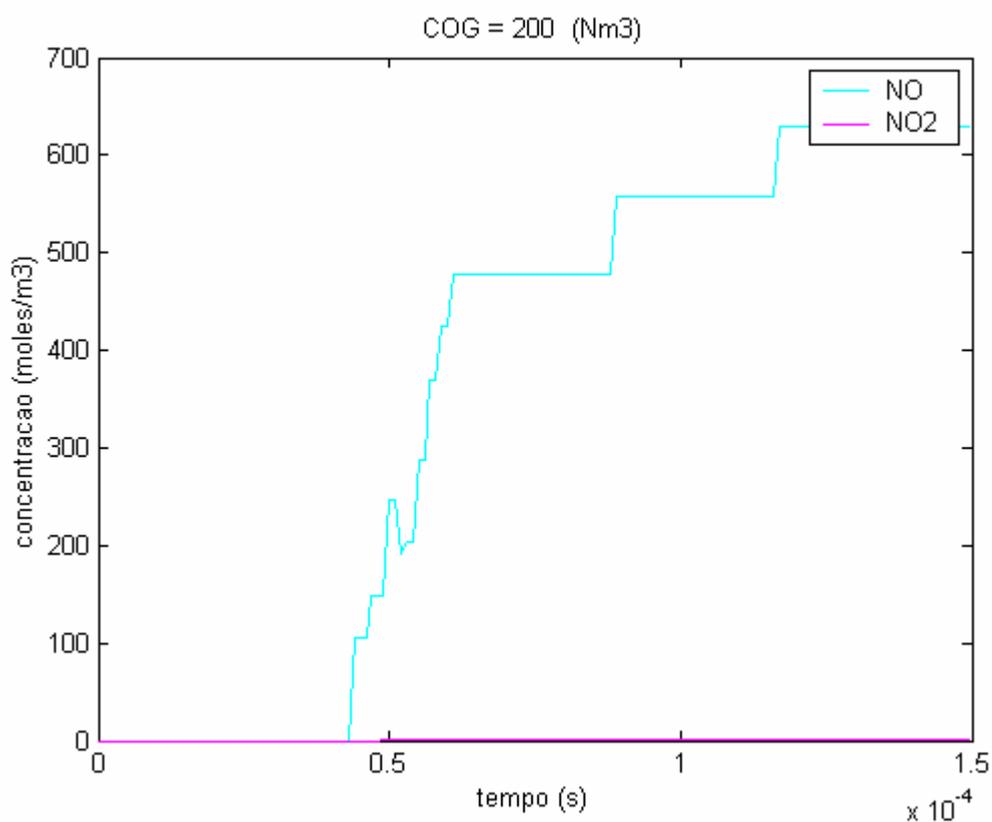


Figura VII.15 : Comportamento do NO e NO<sub>2</sub> na simulação com 200 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

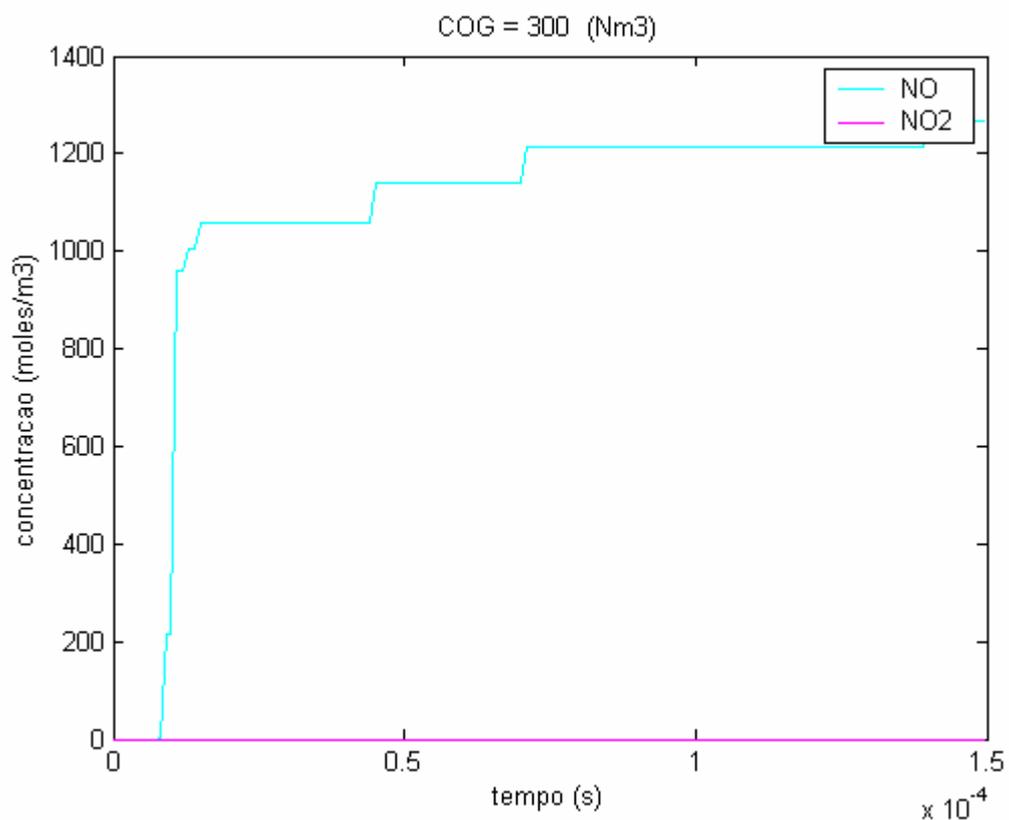


Figura VII.16 : Comportamento do NO e NO<sub>2</sub> na simulação com 300 Nm<sup>3</sup>/h de COG.

O comportamento dos óxidos de nitrogênio segue na direção contrária a do SO<sub>3</sub>, ou seja, quanto maior a vazão de COG adicionado ao sistema como combustível auxiliar, maior a emissão deste poluente.