

ELABORAÇÃO DE BALANÇOS TÉRMICOS DE COMBUSTÍVEIS COLETADOS NAS CÉLULAS DE ATERRO SANITÁRIO: LFG (BIOGÁS)¹

Marcelo Lucas Pereira Machado²
Felipe Farage David³

Resumo

O controle das variáveis do processo da combustão, tais como, relação ar e combustível é de grande importância para a melhor utilização dos combustíveis e no controle da composição química dos gases emitidos na combustão. Buscando esse domínio, foi realizado um modelamento matemático em linguagem de programação, utilizando conceitos termodinâmicos de entalpia e energia livre de Gibbs, com a finalidade de calcular a temperatura de chama, temperatura máxima de chama e relação ótima (ar e/ou oxigênio/combustível) e também a composição química dos produtos da combustão do landfill gas - LFG (biogás), coletados nas células do aterro sanitário da empresa Marca Ambiental.

Palavras-chave: Balanço térmico; Biogás; Modelo matemático.

DEVELOPMENT OF THERMAL BALANCE OF FUEL COLLECTED IN THE CELLS OF LANDFILL: LFG (BIOGAS)

Abstract

The control of variables in the combustion processes, such as, air-fuel ratio is of great importance to the best use of fuel and control of the chemical composition of the gases in combustion. Looking for this control, It was made a mathematical model in programming language, using thermodynamic concepts of enthalpy and Gibbs energy, with purpose of calculating the flame temperature, maximum flame temperature and ideal ratio (air and/or oxygen/fuel) and also the chemical composition of landfill gas combustion production, collected in landfill cells of the Marca Ambiental Company.

Key words: Thermal balance; Biogas; Mathematical model.

- 1 Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
- 2 Engenheiro Metalúrgico, D.Sc., Professor do Instituto Federal do Espírito Santo - IFES (Cefetes), Coordenadoria de Engenharia Metalúrgica - Vitória-ES, E-Mail: marcelolucas@cefetes.br.*
- 3 Aluno do Curso de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo - IFES (Cefetes), bolsista de iniciação científica do CNPq, Vitória-ES, E-mail: faragedavid@gmail.com.*

1 INTRODUÇÃO

Com a finalidade de controlar o processo de combustão do biogás, coletado nas células do aterro sanitário da empresa Marca Ambiental, foi realizado o modelamento matemático em linguagem de programação, utilizando conceitos da termodinâmica para determinar a temperatura de chama para diferentes relações de vazão de ar e/ou oxigênio e combustível e a composição química do produto da combustão desse gás.

Alguns trabalhos utilizaram os conceitos termodinâmicos, como balanço térmico, para calcular a temperatura de chama e realizar a análise da composição química do produto da combustão como Ribeiro,⁽¹⁾ para o carvão pulverizado. Também verificaram a influência da relação oxigênio e combustível na combustão.⁽²⁾ Entretanto são pioneiros os modelamentos matemáticos, usando conceitos termodinâmicos, para simular a queima do biogás.

Neste trabalho, será inicialmente abordada a realização da modelagem do processo da combustão através do balanço de massa e do balanço de energia, mostrando um fluxograma do modelo matemático. Em seguida, será analisada a temperatura de chama em função da relação vazão de ar e vazão de combustível, do pré-aquecimento do ar e do combustível, e da adição de oxigênio enriquecido. Por fim, será avaliada a composição química do produto da combustão do biogás.

2 MODELAMENTO DO PROCESSO DE COMBUSTÃO

O modelamento matemático foi desenvolvido em função da composição química do biogás, representada na Tabela 1, e das condições operacionais da caldeira, sendo estas a vazão de combustível, a temperatura de pré-aquecimento do combustível, a vazão do ar, a temperatura de pré-aquecimento do ar, a vazão de oxigênio enriquecido, a temperatura de pré-aquecimento do oxigênio enriquecido. O modelo utiliza as equações termodinâmicas do balanço de massa e energia, fornecendo as condições ideais do processo de combustão, a composição química do produto da combustão e a temperatura de chama correspondente.

Para elaboração do modelamento matemático foram realizadas as seguintes considerações: operação em regime permanente, pressão total constante e a fornalha operando em condições de equilíbrio termodinâmico, desconsiderando os perfis de temperatura no interior da caldeira.

Tabela 1. Composição média da mistura gasosa.

Elementos presentes no Biogás	Porcentagem
Metano	50 a 75%
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25 a 40%
Hidrogênio (H ₂)	1 a 3%
Nitrogênio (N ₂)	0,5 a 2,5%
Oxigênio (O ₂)	0,1 a 1%
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	0,1 a 0,5%
Amônia (NH ₃)	0,1 a 0,5%
Monóxido de Carbono (CO)	0 a 0,1%
Água (H ₂ O)	Variável

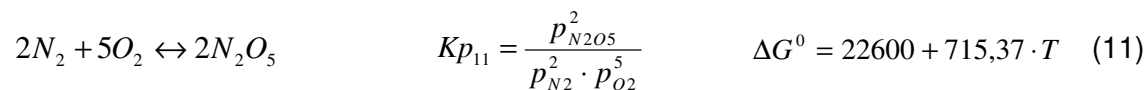
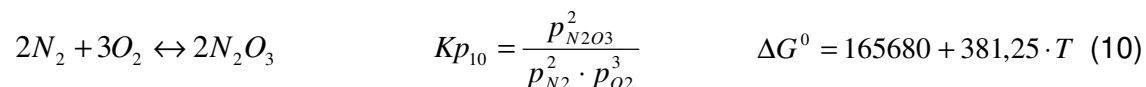
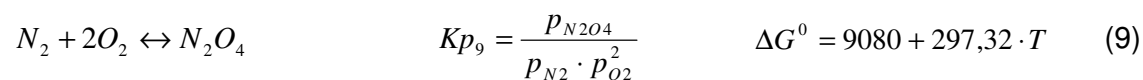
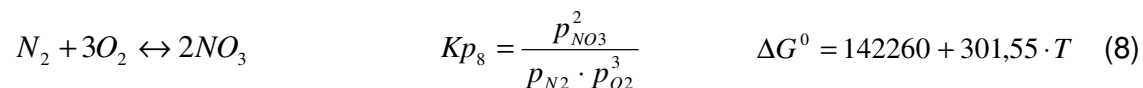
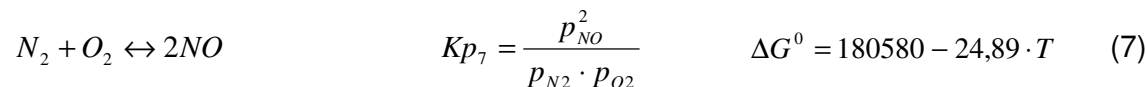
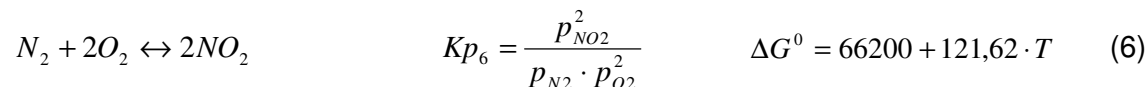
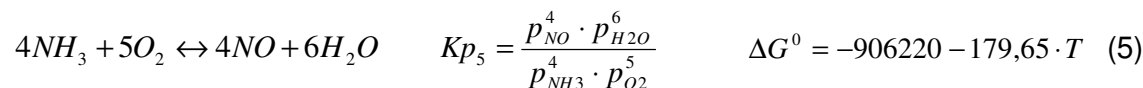
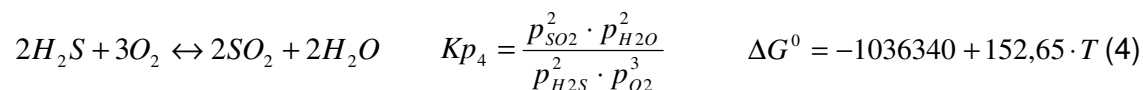
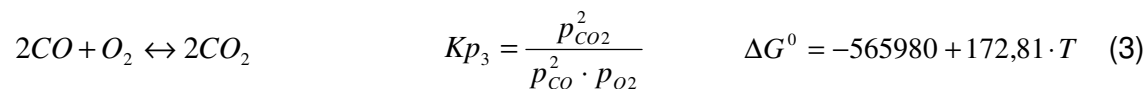
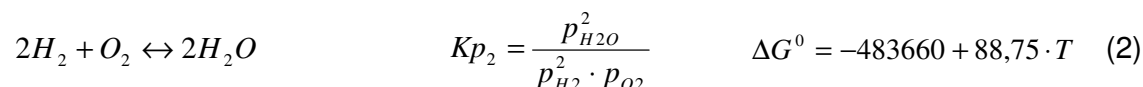
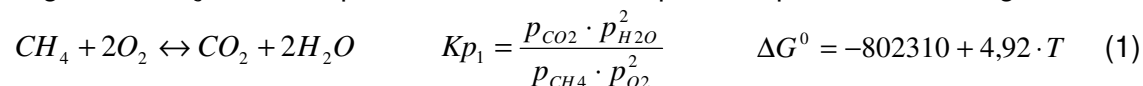
Fonte: DEMEC – UFMG.

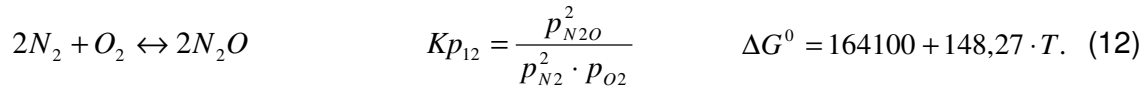
De acordo com dados fornecidos pela empresa Marca Ambiental, a composição do biogás gerado nas células do aterro sanitário é de 44,77% de metano, 33,16% de dióxido de carbono e 1,50% de oxigênio. Para as simulações foi

considerada essa composição mais os percentuais médios do ácido sulfídrico, amônia, nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono, de acordo com a tabela 1. A quantidade de biogás a ser consumida pela usina termoeletrica da empresa Marca Ambiental será de até 1.500 m³/h.

2.1 Balanço de Massa

Para o cálculo do balanço de massa foi considerado pelo modelo as seguintes reações em equilíbrio dos elementos químicos presentes no biogás,





O número de mols de CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O, H₂S, N₂, NH₃ e O₂ foram calculados em função da vazão de combustível, da vazão de ar e da vazão de oxigênio enriquecido. Através do número de mols (*n*) foi obtida a fração molar (*N*) e, em seguida, a pressão parcial (*p*) de acordo com as equações,

$$n_{total} = n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{N_2} + n_{H_2S} + n_{NH_3}, \quad (13)$$

$$N_A = n_A / n_{total}, \quad (14)$$

$$p_A = N_A \cdot p_{total}, \quad (15)$$

em que A representa cada elemento químico presente no biogás e *p_{total}* representa a pressão total do sistema considerada constante e igual à 1 atm.

As constantes de equilíbrio foram calculadas em função da entalpia e entropia padrão de formação das reações de (1) à (12), possibilitando o cálculo da energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio de cada reação de acordo com as equações,

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298,15K}^0 - T \cdot \Delta S_{298,15K}^0, \quad (16)$$

$$Kp = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}. \quad (17)$$

Foi utilizado em todos os equilíbrios o padrão referencial de um mol de oxigênio nos cálculos do ΔG^0 e os dados termodinâmicos foram usados em concordância com Chase.⁽³⁾

Para o cálculo dos equilíbrios de (1) à (12) foi analisado inicialmente a ordem de predominância das reações segundo a energia livre de Gibbs, de acordo com a figura 2a e 2b, obtidas do modelo matemático desenvolvido.

2.2 Fluxograma do Modelo Matemático

O fluxograma do programa, representado pela Figura 1, se baseou inicialmente em encontrar as raízes das equações de equilíbrio de (1) à (12). Para isso foi utilizado o método numérico de Newton-Raphson.

O cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG^0) e da constante de equilíbrio (*K_p*) foram calculadas usando uma temperatura pré-estabelecida inicialmente (*T_{inicial}*).

A ordem de resolução das equações de equilíbrio realizou-se de acordo com o ΔG^0 das reações, sendo prioritariamente solucionadas as equações que possui o menor ΔG^0 . Assim, a cada equação de equilíbrio resolvida, as concentrações dos elementos eram atualizadas.

Resolvendo todos os equilíbrios, foi encontrada a composição química do produto da combustão do biogás. Com esses dados, foi calculado o balanço de energia, aplicando a equação (18) em cada elemento do produto da combustão. Ao

realizar um somatório dessas equações, de acordo com a Tabela 2, foi encontrada uma equação final de 4ª ordem em função da temperatura. Essa função foi também resolvida pelo método de Newton-Raphson, encontrando assim a temperatura de chama ($T_{\text{calculado}}$).

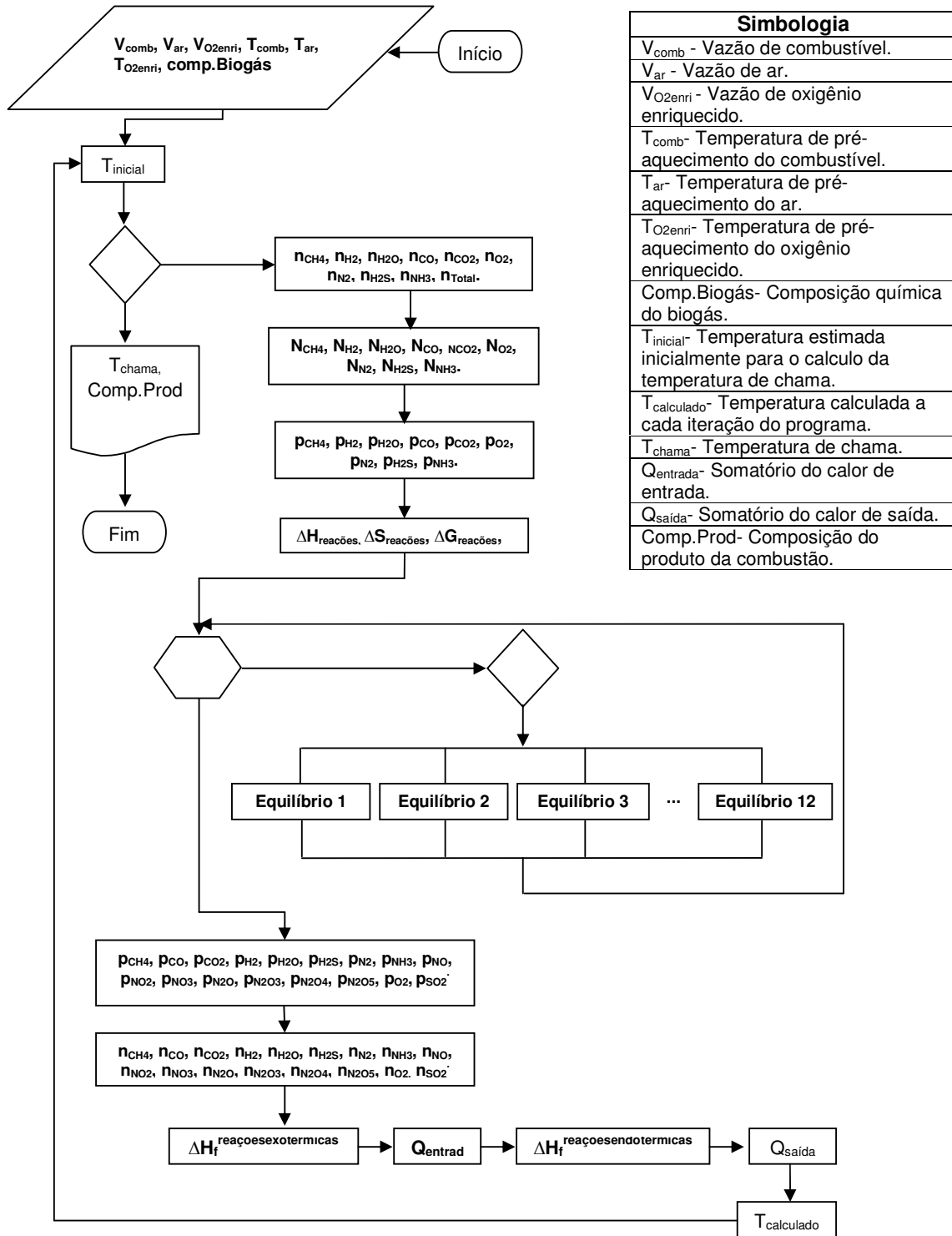


Figura 1. Fluxograma do modelo matemático.

Como inicialmente o ΔG° e o K_p foram calculados em função de uma temperatura estimada, aplicou-se o valor da temperatura calculada ($T_{\text{calculado}}$) na temperatura inicial (T_{inicial}), sendo realizados novamente todos os cálculos de balanço de massa e energia. Isso se realizou até que a temperatura inicial e a temperatura calculada tivessem convergido para um mesmo valor com uma precisão da ordem de 0,001. Essa precisão foi calculada pelo módulo da diferença dessas duas temperaturas.

Na Figura 2, o modelo desenvolvido apresenta uma relação da energia livre de Gibbs com a temperatura para os (a) equilíbrios de (1) à (5) e os (b) equilíbrios de (6) à (12).

Na Figura 2a pode ser verificado que antes de aproximadamente 680°C a energia livre da reação (2) é menor que da reação (1), por isso a reação de combustão do gás hidrogênio ocorre preferencialmente em relação ao metano. Porém, a partir dessa temperatura houve uma inversão dos valores da energia livre e, como consequência, o metano passou a ser queimado preferencialmente ao gás hidrogênio. Também nos equilíbrios (6) e (7) (Figura 2b) pode ser visto que o dióxido de nitrogênio é preferencialmente formado em relação ao monóxido de nitrogênio antes de 1.450°C e após a essa temperatura essa preferência se inverte.

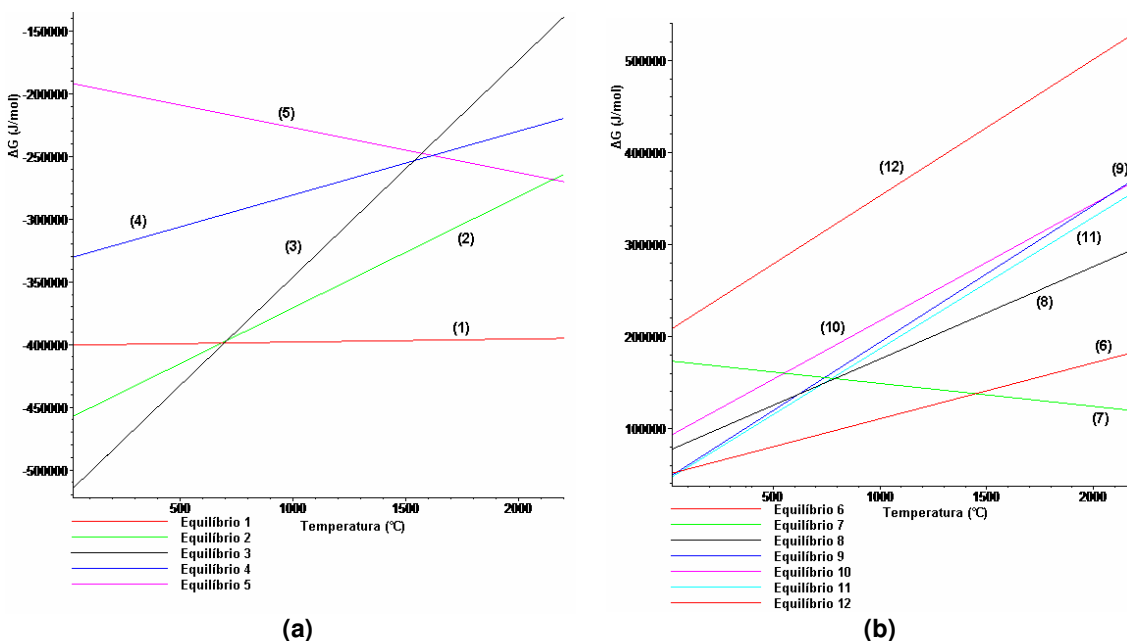


Figura 2. Relação da energia livre de Gibbs com a temperatura para os (a) equilíbrios de (1) à (5) e os (b) equilíbrios de (6) à (12).

Com a realização dos cálculos nas equações de equilíbrio foi obtido a pressão parcial e, conseqüentemente, o número de mols no equilíbrio após a combustão para o CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , H_2S , N_2 , NH_3 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , O_2 e SO_2 .

2.3 Balanço de Energia

Para os cálculos de balanço de energia foi considerada a temperatura de referência de 25°C. A partir dessa referência foi realizado o balanço das entradas e saídas de calor, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Balanço de energia.

Entradas de calor	Saídas de calor
Reações exotérmicas de (1) a (5).	Reações endotérmicas de (6) a (12).
Resfriamento dos gases de entrada (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , CO, H ₂ O, H ₂ S, NH ₃ , O ₂ , N ₂).	Aquecimento dos gases após a combustão (CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, H ₂ S, N ₂ , NH ₃ , NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅ , O ₂ e SO ₂).

A entalpia padrão de aquecimento para cada elemento foi calculada segundo a expressão,

$$H^0 - H_{298,15K}^0 = A \cdot T + B \cdot T^2/2 + C \cdot T^3/3 + D \cdot T^4/4 - E/T + F - H. \quad (18)$$

Através dessa análise energética foi possível obter a temperatura de chama.

Depois de definido o modelamento matemático, através das equações matemáticas e termodinâmicas descritas acima, foi desenvolvido um software para esse modelo, o qual foi programado em linguagem C++ utilizando como compilador o software Dev-C++ 4. Os resultados obtidos por este compilador foram transferidos para o software Maple 9.5, no qual foi realizado uma programação para gerar as figuras mostradas neste artigo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas várias simulações, variando os dados de entrada, de modo a obter gráficos para a análise da temperatura de chama e a composição do produto da combustão do biogás.

3.1 Temperatura de Chama

Para análise da temperatura de chama foram realizadas várias simulações e em uma delas variou-se a temperatura de pré-aquecimento do combustível (figura 3a), do ar (figura 3b) de 25°C à 575°C e a vazão de ar de 750 m³/h à 15.000 m³/h para 1500 m³/h de combustível.

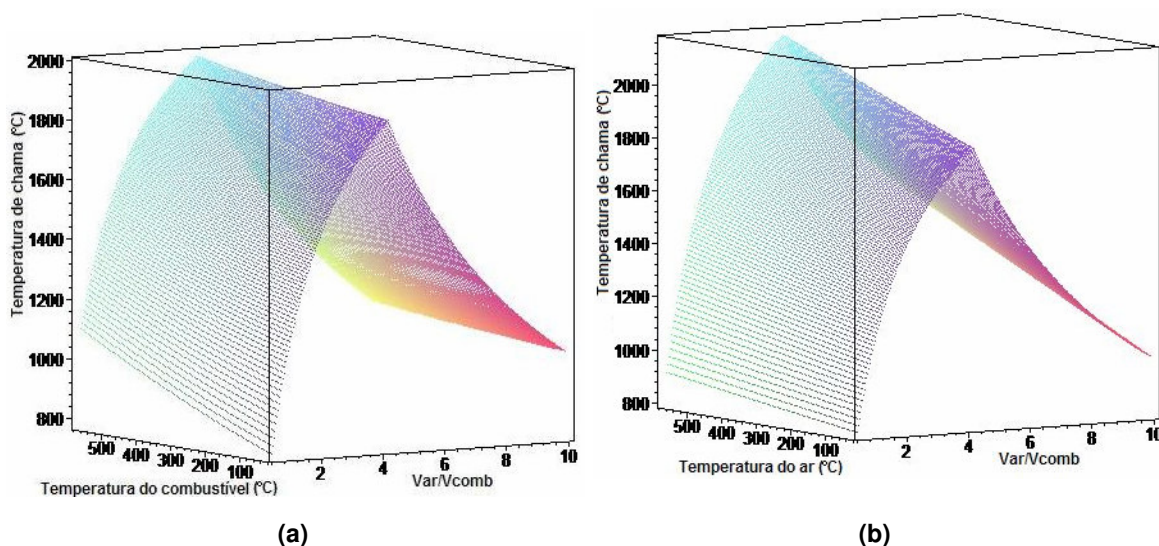


Figura 3. Temperatura de chama em função da razão da vazão de ar e da vazão de combustível e do pré-aquecimento do (a) combustível e do (b) ar.

Nas Figuras 3a e 3b a quantidade de combustível e de ar foi representada pela razão entre a vazão de ar e vazão de combustível.

O mesmo padrão foi observado para as curvas nas Figuras 3a e 3b. A temperatura de chama cresceu até o ponto máximo e decresceu depois dessa temperatura. Esse padrão é característico a duas situações: falta de oxigênio antes do ponto de máxima temperatura e excesso de oxigênio após o mesmo ponto.

Na primeira situação foi verificado que a vazão de ar inicial não foi suficiente para fornecer a quantidade de oxigênio necessária para consumir totalmente os combustíveis CH_4 , CO , H_2 , NH_3 , H_2S . Por isso, parte do combustível saiu sem ser explorado todo o seu potencial exotérmico. Já no segundo caso, o oxigênio começou a ficar em excesso diminuindo a temperatura de chama. Esse decréscimo de temperatura ocorreu devido parte desse oxigênio reagir endotermicamente de acordo com os equilíbrios de (6) à (12). Também foi percebido o efeito da perda de calor do sistema devido ao aumento apreciável da concentração de nitrogênio saindo inerte do sistema.

Houve um acréscimo linear na temperatura máxima à medida que aumentou-se gradativamente a temperatura de pré-aquecimento, porém esse efeito foi mais acentuado na Figura 3b, quando aumentou-se o pré-aquecimento do ar.

3.2 Adição de Oxigênio Enriquecido

A composição química do ar considerada pelo modelo foi de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio. Ao aumentar a porcentagem de oxigênio no ar, através da adição de oxigênio enriquecido, foi notado um acréscimo considerável na temperatura de chama, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3. Comportamento da temperatura de chama com enriquecimento de oxigênio.

Relação Var/Vcomb	Temperatura de chama (°C)	Porcentagem de oxigênio enriquecido (%)	Temperatura de chama com enriquecimento(°C)
4,00	1859,84	0,00	1859,84
3,80	1835,73	4,91	1903,23
3,60	1809,85	9,82	1948,83
3,40	1781,99	14,74	1996,79
3,20	1751,91	19,65	2047,30

A simulação, mostrada na Tabela 3, foi realizada diminuindo gradativamente a quantidade de ar e adicionando oxigênio enriquecido de modo a manter fixa a quantidade de oxigênio total do sistema. A temperatura de pré-aquecimento do combustível e do ar foi mantida em 100°C.

3.3 Temperatura Ótima de Chama

É de grande importância a determinação da temperatura ótima de chama para obter a máxima eficiência na queima do biogás. De acordo com as simulações foi notado que esse ponto está intimamente ligado com a relação vazão de oxigênio e combustível.

Foi constatado que a temperatura ótima se aproximou da quantidade estequiométrica de oxigênio necessária para reagir com as equações (1), (2), (4) e (5), considerando a combustão completa dessas reações, como pode ser mostrado pela Tabela 4.

Tabela 4. Relação da Temperatura de Chama Estequiométrica e ótima.

Temperatura de pré-aquecimento do ar (°C)	Relação Var/Vcomb estequiométrico	Temperatura de chama estequiométrica(°C)	Relação Var/Vcomb ótima	Temperatura de chama ótima (°C)
100	4,35	1869,95	4,28	1890,76
200	4,35	1925,47	4,28	1946,02
300	4,35	1981,93	4,28	2002,14
400	4,35	2039,21	4,28	2059,03

O valor do volume de ar estequiométrico foi calculado pelas seguintes equações,

$$n_{O_2} = 2 \cdot n_{CH_4} + 1/2 \cdot n_{H_2} + 3/2 \cdot n_{H_2S} + 5/4 \cdot n_{NH_3} \quad (19)$$

$$Var_{estequiométrico} = n_{O_2} \cdot (22,4/1000)100/21. \quad (20)$$

3.4 Composição Química do Produto da Combustão

Entre as emissões provenientes da combustão do biogás, foram obtidos como produto os seguintes gases de acordo com o gerenciador: CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O, H₂S, N₂, NH₃, NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, O₂ e SO₂. A análise concentrou-se nos principais gases poluentes, sendo estes os complexos nitrosos (N₂O, NO, NO₂, NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅), dióxido de enxofre (SO₂) e o monóxido de carbono (CO).

3.4.1 Complexos nitrosos (N_xO_y)

Os complexos nitrosos foram calculados de acordo com os equilíbrios de (6) à (12). Sua concentração foi calculada em ppm mássico, como pode ser visto na Figura 4. Essa figura mostra que a formação dos complexos nitrosos aconteceu quando houve um excesso de oxigênio, ou seja, sua formação foi considerável a partir do ponto em que a relação vazão de ar e vazão de combustível atingiu a temperatura máxima de chama (ponto ótimo).

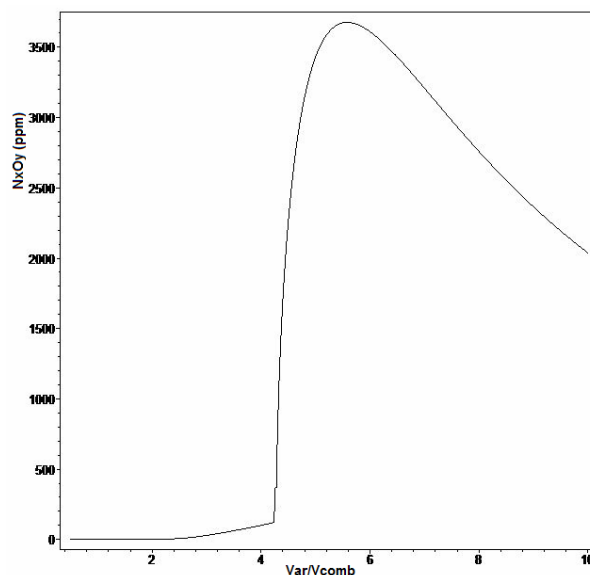


Figura 4. Análise da concentração dos complexos nitrosos em função da relação vazão de ar e combustível.

A partir do ponto ótimo, com o contínuo aumento da quantidade de ar, foi observado o aumento apreciável da pressão de nitrogênio e de oxigênio em excesso, o que favoreceu o deslocamento dos equilíbrios de (6) à (12) para a formação dos complexos nitrosos. Esse efeito foi verificado até uma razão máxima de vazão de ar e vazão de combustível de 5,6, já que a partir desse ponto a temperatura diminuiu consideravelmente, o que tornou desfavorável o aumento da sua concentração.

3.4.2 Dióxido de enxofre (SO₂)

A concentração de dióxido de enxofre está relacionada com o equilíbrio (4), já que a combustão do ácido sulfídrico (H₂S) foi a responsável pela formação do dióxido de enxofre, como pode ser verificado nas Figuras 5a e 5b.

A partir do ponto ótimo (4,28) foi notado um consumo acentuado do H₂S, o que gerou uma queda relevante em sua concentração, como pode ser observado na Figura 5a. Em contrapartida, a quantidade de SO₂ aumentou de forma considerável (Figura 5b).

A diminuição da concentração de dióxido de enxofre, verificada na Figura 5b, aconteceu devido ao aumento da massa total do sistema, pois praticamente todo o H₂S já foi consumido, permanecendo estável sua concentração.

3.4.3 Monóxido de Carbono (CO)

A emissão do monóxido de carbono, representada pela figura 6, está relacionada ao equilíbrio (3). Através da Figura 6, foi notado que inicialmente a concentração diminuiu até que a relação vazão de ar e vazão de combustível atinja 2,6.

A partir desse ponto (2,6) a concentração de CO aumentou, já que o aumento de temperatura e a falta de oxigênio favorecem a decomposição do CO₂ em CO.

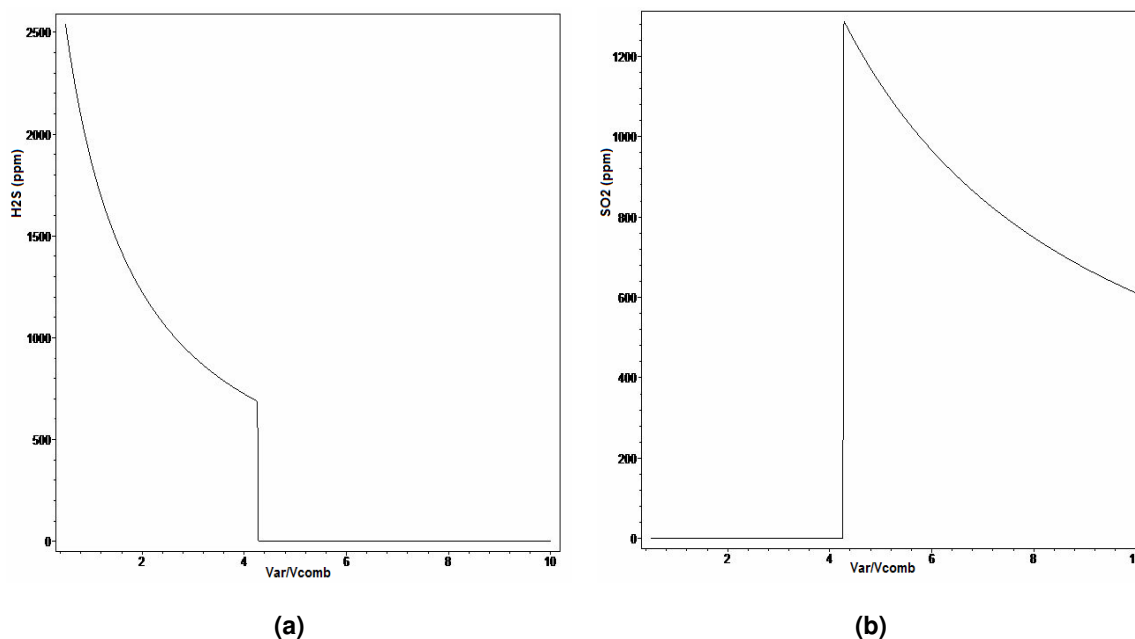


Figura 5. Análise da concentração do (a) ácido sulfídrico (H₂S) e do (b) dióxido de enxofre (SO₂) em função da relação vazão de ar e vazão de combustível.

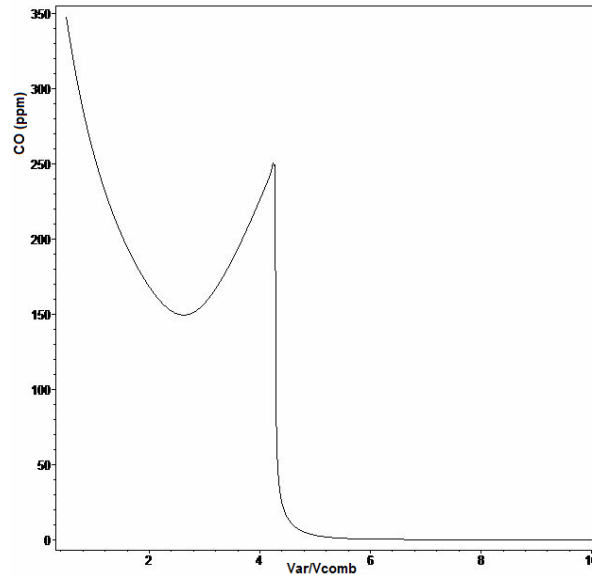


Figura 6. Análise da concentração do monóxido de carbono em função da relação da vazão de ar e combustível.

Porém, depois que a relação vazão de ar e combustível atingiu 4,28 a concentração de CO diminuiu consideravelmente. Isso ocorreu devido ao excesso de oxigênio ter promovido o deslocamento do equilíbrio (3) para a formação do dióxido de carbono.

4 CONCLUSÃO

O modelo exibiu uma excelente concordância com as leis da termodinâmica para as diferentes condições na combustão do biogás. De acordo com o modelo, a temperatura de chama diminuiu quando há falta ou excesso de oxigênio, sendo que o excesso de oxigênio acarreta numa mais acentuada redução de temperatura de chama.

Os resultados das simulações mostraram que a temperatura de chama atinge o seu ponto máximo próximo da quantidade de oxigênio estequiométrica e aumenta significativamente com o enriquecimento em oxigênio.

Os resultados evidenciaram que o aumento da temperatura de chama favorece a formação dos complexos nitrosos e do monóxido de carbono.

A concentração dos complexos nitrosos e do dióxido de enxofre aumenta consideravelmente a partir do ponto ótimo, quando há excesso de ar.

A concentração do monóxido de carbono aumenta antes de atingir o ponto ótimo e diminui significativamente quando há excesso de oxigênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Federal do Espírito Santo – IFES (CEFETES), ao CNPq pela bolsa de iniciação científica para F.F.D e a empresa Marca Ambiental por apoiar e fornecer dados para realização da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 RIBEIRO, A.P.R.A. Influência da qualidade do carvão e das condições operacionais no processo de combustão de uma usina termoeletrica. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- 2 PINHEIRO, P.C.C; VALLE, R.M. Controle de Combustão: Otimização do Excesso de ar. In: CONGRESSO DE EQUIPAMENTOS E AUTOMAÇÃO DA INDÚSTRIA QUÍMICA E PETROQUÍMICA, 2, 1995, Rio de Janeiro. São Paulo: ABIQUIM, 1995. p. 157-162.
- 3 CHASE, M.W., Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.
- 4 CASTRO, L.F.A; SAMPAIO, R.S; TAVARES, R.P. Termodinâmica Metalúrgica. 1º ed. Belo Horizonte: UFMG, 1936.
- 5 SCHILDT, H. C Completo e Total. 1ºed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1997.
- 6 ADAMIAN, R; ALMENDRA, E.R. Físico-Química: Uma aplicação aos materiais. 1º ed. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2003.
- 7 MACHADO, M.L.P.; PUGIRA, C.G. Desenvolvimento de modelo térmico para cálculo da temperatura de chama na queima de combustíveis e correções para a relação ótima ar/combustível. In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 62, 2007, Vitória. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2007.