

Simulação Numérica da Formação de Fuligem em Processos de Combustão.

A. DURIGON¹, V.J. COSTA, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas,
Universidade do Planalto Catarinense (UNIPLAC), Cx.P. 170, 88509-900 Lages,
SC, Brasil

V.G. KRIOUKOV,² Departamento de Tecnologia, Universidade Regional do
Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUI), Rua São Francisco 501, Cx.P.
560, 98700-000 Ijuí, RS, Brasil.

Resumo. No trabalho é desenvolvido um modelo matemático para a formação de fuligem no processo de combustão de hidrocarbonetos com ar e com a participação de poliacetilenos. O modelo matemático é baseado nas equações da cinética química na forma exponencial. Identifica-se a fuligem com fórmula química HC_4 . Descrevem-se o algoritmo de resolução e o aplicativo, comparando-se os resultados com dados experimentais. Foram realizadas ensaios numéricos para os meios reagentes $C_2H_2 + ar$ e $C_3H_8 + ar$, em condições de $\alpha_{ox} = 0, 1, \dots, 2$ e $T = 400^\circ K \dots 2000^\circ K$, através das quais constatarem-se diferentes condições para a emissão de fuligem e ainda o comportamento das demais substâncias envolvidas no mecanismo das reações. Em particular foi observado que: o acetileno origina mais fuligem que propano; no meio reagente $C_2H_2 + ar$ gera-se fuligem até $\alpha_{ox} = 1$; as composições finais dos meios reagentes variam consideravelmente com a temperatura do processo.

1. Introdução

A demanda de energia gerada pela combustão de combustíveis em instalações móveis (frota automotiva, turbo motores, etc.) e estacionárias (instalações industriais) é crescente. Este fato tem preocupado sobremaneira as autoridades ligadas a este ramo de atividade, isto porque, parte deste combustível queimado não é consumido durante o processo de combustão, originando fuligem e outros poluentes, acarretando sérios problemas ambientais e ainda, considerável perda de energia.

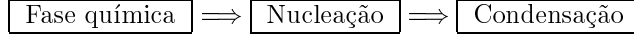
Este trabalho ocupa-se basicamente em determinar as condições físico-químicas de formação de fuligem. É necessário determinar as condições de temperatura, pressão, bem como a concentração, a espécie de combustível e oxidante favoráveis à formação de fuligem para que se possa fazer recomendações úteis ao controle deste poluente.

¹ ailton@uniplac.rct-sc.br

² kriukov@main.unijui.tche.br

2. Modelagem da formação de fuligem

Durante a queima de combustíveis pode ocorrer a formação de fuligem, que é formada de carbono e hidrogênio C_xH_y , ($x > y$).



Esta formação se dá em três etapas: *Fase química*, onde ocorre a formação dos antecedentes ou precursores; *nucleação*, criação de núcleos e *condensação*, etapa esta da formação de partículas de fuligem. Sabe-se que a etapa da formação de antecedentes é a principal e a mais complexa neste processo. Ela determina principalmente a velocidade, a quantidade e a composição das partículas de fuligem. Devido a isto, no modelo matemático, considera-se somente a primeira etapa, admitindo que as outras etapas ocorram instantaneamente.

Na literatura encontram-se vários mecanismos da fase química de formação de fuligem. Neste trabalho consideram-se apenas os mecanismos com poliacetilenos [2] e [9], ou seja, com a participação das substâncias $CH_3, \dots, C_3H_3, CH, C_2H_2, C_3H_3, CO, CH_2O, C_4H_5$.

As transformações químicas que ocorrem entre as substâncias participantes do processo de combustão, num meio reagente, são descritas com conceitos da cinética química. Consideram-se as reações elementares reversíveis em equilíbrio

$$\sum_i \nu'_{ij} A_i \rightleftharpoons \sum_i \nu''_{ij} A_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, m. \quad (2.1)$$

Sabe-se que a velocidade de uma reação química elementar é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes que participam da reação, elevadas a expoentes iguais aos coeficientes estequiométricos correspondentes. Então, a taxa de reação da substância “i” na reação “j” é escrita, no sentido direto por W_{ij}^+ e no sentido inverso por W_{ij}^-

$$\begin{aligned} W_{ij}^+ &= (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) k_j^+ \prod_q C_q^{\nu'_{ij}}, \\ W_{ij}^- &= (\nu'_{ij} - \nu''_{ij}) k_j^- \prod_q C_q^{\nu''_{ij}}, \quad i, q = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, m, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde k_j^+, k_j^- são as constantes de velocidade (direta e inversa) da reação “j”, escritas na forma de Arrhenius.

De acordo com as leis da cinética química, pode-se escrever a expressão para a taxa de reação da i-ésima substância, a volume variável (P e T não são constantes):

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \sum_j (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) k_j^+ \prod_i C_i^{\nu'_{ij}} + \sum_j (\nu'_{ij} - \nu''_{ij}) k_j^- \prod_i C_i^{\nu''_{ij}}, \quad (2.3)$$

onde n_i é o número de moles da substância “i” por unidade de volume.

Considera-se cada reação reversível (2.1) como um par de reações e, para simplificar deduções posteriores, faz-se

$$\begin{aligned} \nu_{ij} &= \nu'_{is} - \nu'_{is}, \quad n_{ij} = \nu'_{is}, \quad j = s, \quad s = 1, \dots, m, \\ \nu_{ij} &= \nu'_{is} - \nu''_{is}, \quad n_{ij} = \nu''_{is}, \quad j = s + m, \quad s = 1, \dots, m. \end{aligned} \quad (2.4)$$

De acordo com estas designações, tem-se $j = 1, \dots, m$ na direção direta e $j = (m + 1), \dots, 2m$ na adireção inversa. Após estas simplificações, pode-se escrever as equações (2.3) na forma

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \sum_j \nu_{ij} k_j \left(\prod_p C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j}, \quad i, p = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, 2m, \quad (2.5)$$

onde m_j é o índice de participação da partícula catalítica M ($m_j = 1$ ou $m_j = 0$) na reação "j".

Considerando que $n_i = r_i N$, tem-se

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \frac{N}{V} \frac{dr_i}{d\tau} + \frac{r_i}{V} \frac{dN}{d\tau} = \sum_j \nu_{ij} k_j \left(\prod_p C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j}, \quad (2.6)$$

onde N é o número total de moles em gmol, e r_i é a fração molar da i -ésima substância. Adicionando todas as equações (2.6) obtém-se

$$\frac{N}{V} \sum_i \frac{dr_i}{d\tau} + \sum_i \left(\frac{r_i}{V} \right) \frac{dN}{d\tau} = \sum_q \sum_j \nu_{qj} k_j \left(\prod_p C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j}. \quad (2.7)$$

Considerando que

$$\sum_i r_i = 1, \quad \sum_i \frac{dr_i}{d\tau} = \frac{d \sum_i r_i}{d\tau} = 0,$$

resulta

$$\frac{1}{V} \frac{dN}{d\tau} = \sum_q \sum_j \nu_{qj} k_j \left(\prod_p C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j}. \quad (2.8)$$

Substituindo o fragmento (2.8) nas equações (2.6) obtém-se

$$\frac{N}{V} \frac{dr_i}{d\tau} = -r_i \sum_q \sum_j \nu_{qj} k_j \left(\prod_p C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j} + \sum_j \nu_{ij} k_j \left(\prod_p C_p^{n_{pj}} \right) C^{m_j}. \quad (2.9)$$

Admitindo que

$$C = \frac{N}{V} = \frac{P}{R_o T} \quad \text{e} \quad C_p = r_p C = \frac{r_p P}{R_o T},$$

onde P é a pressão, T é a temperatura em K e R_o é a constante universal dos gases, (2.9) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{d\tau} = & \sum_j \nu_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{(m_j-1)} \prod_p \left(\frac{r_p P}{R_o T} \right)^{n_{pj}} - \\ & - r_i \sum_q \sum_j \nu_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{(m_j-1)} \prod_p \left(\frac{r_p P}{R_o T} \right)^{n_{pj}}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

ou ainda

$$\frac{dr_i}{d\tau} = \sum_j \nu_{ij} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_p r_p^{n_{pj}} - r_i \sum_q \sum_j \nu_{qj} k_j \left(\frac{P}{R_o T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_p r_p^{n_{pj}}, \quad (2.11)$$

onde $\bar{m}_j = \sum_j n_{pj} + m_j - 1$, $i, p, q = 1, \dots, n$, $j = 1, \dots, 2m$.

Como as frações molares podem possuir valores pequenos, pode ocorrer, devido a erros numéricos, o aparecimento de r_i negativos, o que não possui sentido físico. Para evitar este inconveniente, realiza-se uma mudança de variáveis:

$$\gamma_i = -\ln r_i. \quad (2.12)$$

Após esta mudança nas equações (2.11), obtém-se

$$\frac{dr_i}{d\tau} = e^{-\gamma_i} \left(\frac{d\gamma_i}{d\tau} \right) \quad \text{e} \quad \prod_p r_p^{n_{pj}} = \exp \left(- \sum_p n_{pj} \gamma_p \right). \quad (2.13)$$

Fazendo-se a substituição de (2.12) e (2.13) em (2.11), obtém-se

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = e^{-\gamma_i} \sum_j \nu_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j \nu_{qj} \Omega_j \equiv f_{\gamma_i}, \quad (2.14)$$

onde

$$\Omega_j = k_j (P/R_o T)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_p n_{pj} \gamma_p \right).$$

Para facilitar e auxiliar na convergência da solução, substitui-se uma de suas equações (2.14), a que descreve as alterações da substância máxima no meio reagente, pela expressão

$$1 - \sum r_i = 0. \quad (2.15)$$

Com o objetivo de simplificar o algoritmo e o aplicativo, as constantes de velocidade k_j^+ , k_j^- e K_{cj} , devem ser apresentadas na forma de *Arrhenius*. E para qualquer reação (2.1) pode-se escrever

$$K_{cj} = \prod_i (K_{ip}^D)^{\nu'_{ij}} / \left((R_o T)^{\sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij})} \right) \prod_i (K_{ip}^D)^{\nu''_{ij}}, \quad (2.16)$$

onde K_{ip}^D é a constante de dissociação da i -ésima substância nos átomos constituintes. Sabe-se [1] que qualquer K_{ip}^D é função da temperatura mas não está na forma de Arrhenius. Porém pode-se, já no aplicativo, durante o cálculo, reaproximar K_{ip}^D (com erros insignificantes) no estilo de Arrhenius com pequenos intervalos de temperatura (por exemplo $\Delta T = 200^\circ K$). Assim, escreve-se

$$K_{ip}^D = A_j^D T^{n_j^D} \exp(-E_j^D / (R_o T)). \quad (2.17)$$

Usando esta fórmula em (2.16), obtém-se

$$K_{cj} = \frac{\left(\prod_i (A_i)^{\nu'_{ij}} \right) T^{\left(\sum_i n_i \right)} \exp\left(-\sum_i \nu'_{ij} E_i / (R_o T)\right)}{(R_o T)^{\sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij})} \left(\prod_i (A_i)^{\nu'_{ij}} \right) T^{\left(\sum_i n_{ip} \right)} \exp\left(-\sum_i \nu''_{ij} E_i / (R_o T)\right)}$$

$$K_{cj} = A_j T^{n_j} \exp(-E_j / (R_o T)), \quad (2.18)$$

onde os coeficientes de aproximação A_j , n_j e E_j da constante de equilíbrio da reação “j” são determinados pelas expressões

$$A_j = \frac{\prod_i (A_i)^{\nu'_{ij}}}{R_o^{\sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij})} \prod_i (A_i)^{\nu''_{ij}}},$$

$$n_j = \sum_i n_i^{\nu'_{ij}} - n_i^{\nu''_{ij}} - \sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}), \quad (2.19)$$

$$E_j = \sum_i \nu'_{ij} E_i - \sum_i \nu''_{ij} E_i.$$

As constantes de velocidade k_j^+ e k_j^- , sendo apresentadas na forma de Arrhenius, podem ser calculadas usando informações sobre as propriedades termodinâmicas das substâncias participantes da reação e os coeficientes A_j^+ , n_j^+ e E_j^+ podem ser calculados sem outras informações complementares, o que assegura a universalidade do algoritmo.

3. Algoritmo de resolução

3.1. Métodos numéricos de solução

Como resultado o modelo proposto possui $n - 1$ equações diferenciais ordinárias não lineares e uma equação algébrica, que determinam a composição gasosa. A forma reduzida do sistema é

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma_i}{d\tau} &= f_{\gamma_i}(\langle \gamma_k \rangle); \quad i = 1, \dots, (z-1), (z+1), \dots, n; \quad k = 1, \dots, n \quad (3.1) \\ F_z &\equiv 1 - \sum_p e^{-\gamma_k} = 0, \end{aligned}$$

onde $\gamma_i = -\ln r_i$.

Devido à grande diferença entre as velocidades das reações que constituem o mecanismo considerado em nosso trabalho, diz-se que as equações (2.14) são do tipo “*stiff*” ou rígido, justificando portanto a utilização de métodos implícitos para a resolução das equações da cinética química.

Dentre os métodos implícitos, no nosso modelo foi introduzido o esquema de Pirumov (que é semelhante ao método de Gear [3]). De acordo com este esquema temos as equações (3.1) na forma

$$\frac{\gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n}{h} = s \cdot f_i(\gamma_k^n) + (1-s) \cdot f_i(\gamma_k^{n+1}). \quad (3.2)$$

O esquema de Pirumov utiliza o valor de $s = 0,4$ como fator de relaxação. No n -ésimo passo de integração as equações (3.2) tornam-se

$$F_i^{n+1} = x_i^{n+1} - x_i^n - h (s f_i(\langle x_k^n \rangle) + (1-s) f_i(\langle x_k^{n+1} \rangle)) = 0, \quad (3.3)$$

onde $\langle x_k \rangle \equiv x_1, x_2, \dots, x_n$, x_i^n e x_i^{n+1} são valores x_i no começo e no fim do passo de integração (h).

As equações (3.3) são algébricas, não lineares, com incógnitas x_i^{n+1} . Para resolvê-las utiliza-se o método de Newton (a partir de uma aproximação inicial $x_i^{n+1,0}$), da seguinte forma:

$$\left[\frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right] \Delta x_k^{m+1} = -F_i^m; \quad (3.4)$$

onde

$$\Delta x_k^{m+1} = x_k^{n+1,m} - x_k^{n+1,m+1}. \quad (3.5)$$

Os cálculos são realizados em cada passo até o momento em que a diferença $\left| x_k^{m+1,n+1} - x_k^{m,n+1} \right|$ seja menor que uma constante (ξ_γ) previamente definida.

Depois realiza-se o passo seguinte de integração, mantendo-se o Jacobiano “congelado” durante alguns passos. Este “congelamento” se aplica enquanto o número de iterações no passo for menor ou igual a 6; ocorrendo 7 ou mais iterações, o Jacobiano é recalculado.

A eficácia do esquema de Pirumov [8] depende da técnica de determinação das derivadas parciais. Como mostra a experiência [6], o cálculo analítico das derivadas é essencialmente mais eficaz do que o numérico. Assim, as iterações convergem com maior rapidez, e o Jacobiano congelado é utilizado em maior número de passos de integração. Além disso, a determinação analítica das derivadas exige, como regra, menor volume de cálculos.

É necessária uma atenção especial para as derivadas parciais das equações da cinética química, devendo ser calculadas de modo analítico generalizado, criando assim um aplicativo invariante em relação às substâncias reagentes e às reações químicas elementares, respectivamente. A seguir mostram-se os resultados finais para o sistema (3.1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_i}{\partial \gamma_k} &= \delta_i^k + h \cdot (1 - s) \left[e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right] \\ \frac{\partial F_z}{\partial \gamma_k} &= e^{-\gamma_k} = r_k, \quad i = 1, \dots, (z-1), (z+1), \dots, n, \quad k = 1, \dots, n. \end{aligned} \quad (3.6)$$

O sistema (3.4) é resolvido pelo método de decomposição LU, almejando economia de tempo computacional.

3.2. Descrição do aplicativo

O aplicativo “ERD” desenvolvido é universal e invariante em relação à composição e reações: possibilita o cálculo de pequenas concentrações; considera grande número de reações e realiza cálculos da alteração do meio reagente.

O “ERD” está escrito em linguagem FORTRAN foi desenvolvido em [6], contendo dois programas, que possibilitam efetuar separadamente cálculos no equilíbrio químico e cálculo cinético. Além dos dados iniciais como temperatura, pressão, tempo, fórmula condicional do combustível e do oxidante, o aplicativo utiliza uma base externa de dados composta por dois arquivos que contêm informações sobre as substâncias gasosas participantes nas reações químicas e informações sobre o mecanismo das reações.

4. Ensaios Numéricas

Nos ensaios considerou-se que a fuligem tem composição constante com a fórmula HC_4 . Suas propriedades termodinâmicas (entalpia e entropia) foram obtidas com base nos dados de Ivanov [4].

As simulações foram realizadas considerando-se os meios reagentes $C_2H_2 + ar$ e $C_3H_8 + ar$ e ainda a comparação com dados experimentais [7]. O mecanismo utilizado está baseado nos trabalhos [2,9] e inclui 30 substâncias e 84 reações químicas elementares, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1
Mecanismo das reações químicas

$NO_2 + CO = NO + CO_2$	$O_2 + C_2H = HCO + CO$
$N + CO_2 = NO + CO$	$CH_4 + M = CH_3 + H + M$
$N + NO = N_2 + O$	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$
$O + NO_2 = O_2 + NO$	$CH_4 + O = CH_3 + OH$
$2NO = N_2 + O_2$	$OH + CH_4 = H_2O + CH_3$
$H + NO_2 = OH + NO$	$CO + OH = CO_2 + H$
$2N + M = N_2 + M$	$CO + O + M = CO_2 + M$
$O_2 + H_2O = HO_2 + OH$	$CH_2 + CH_4 = 2CH_3$
$O_2 + CH_4 = CH_3 + HO_2$	$CH_3 + M = CH_2 + H + M$
$H_2CO + O_2 = HCO + HO_2$	$H + CH_3 = H_2 + CH_2$
$O_2 + HCO = CO + HO_2$	$CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$
$C_2H_5 + O_2 = HO_2 + C_2H_4$	$CH_2 + CH_2 = C_2H_2 + H_2$
$O_2 + H_2 = 2OH$	$CH_3 + CH_3 = C_2H_6$
$H_2 + OH = H_2O + H$	$CH_3 + CH_3 = C_2H_5 + H$
$O + H_2 = OH + H$	$CH_3 + CH_3 = H_2 + C_2H_4$
$H + O_2 = OH + O$	$H + C_2H_6 = H_2 + C_2H_5$
$2OH = H_2O + O$	$O + C_2H_6 = C_2H_5 + OH$
$2H + M = H_2 + M$	$C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$
$2O + M = O_2 + M$	$CH_3 + C_2H_6 = CH_4 + C_2H_5$
$H + M + OH = H_2O + M$	$C_2H_5 + M = H + C_2H_4 + M$
$O + H + M = OH + M$	$C_2H_5 + H = C_2H_4 + H_2$
$CH_4 + O = CH_2 + H_2O$	$C_2H_4 + M = H_2 + C_2H_2 + M$
$CH_3 + O_2 = H_2CO + OH$	$C_2H_4 + M = H + C_2H_3 + M$
$OH + CH_3 = H_2O + CH_2$	$C_2H_4 + H = H_2 + C_2H_3$
$CH_3 + O = H_2CO + H$	$C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$
$CH_3 + H_2CO = CH_4 + HCO$	$C_2H_4 + OH = CH_3 + H_2CO$
$CH_3 + HCO = CO + CH_4$	$C_2H_3 + M = H + C_2H_2 + M$
$CH_2 + O_2 = HCO + OH$	$C_2H_3 + H = H_2 + C_2H_2$
$CH_2 + O = HCO + H$	$C_2H_2 + M = H + C_2H + M$
$CH_2 + H_2O = H_2CO + H_2$	$C_2H_2 + H = H_2 + C_2H$
$CH_2 + H_2CO = CH_4 + CO$	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$
$H_2CO + HCO = CH_3 + CO_2$	$C_2H_2 + C_2H_2 = H + C_4H_3$
$H_2CO + M = HCO + H + M$	$C_2H_2 + C_2H = H + C_4H_2$
$H_2CO + OH = HCO + H_2O$	$C_2H_2 + H = C_2H_3$
$H + H_2CO = H_2 + HCO$	$H_2 + C_2H = H + C_2H_2$
$O + H_2CO = OH + HCO$	$C_3H_8 = C_2H_5 + CH_3$
$M + HCO = CO + H + M$	$C_4H_3 + M = H + C_4H_2 + M$
$OH + HCO = H_2O + CO$	$C_4H_2 + M = C_4H + H + M$
$H + HCO = H_2 + CO$	$C_4H_2 + H = C_4H + H_2$
$O + HCO = OH + CO$	$2C_4H_2 = HC_4 + HC_4 + H_2$
$O_2 + C_2H_2 = 2HCO$	$C_4H_2 + M = HC_4 + H + M$
$O + C_2H_2 = CH_2 + CO$	$C_4H = HC_4$

4.1. Comparação com dados experimentais

Para efetuarmos a comparação com dados experimentais [7], excluíram-se do mecanismo apresentado na Tabela 1, as reações com participação de substâncias nitrogênicas. No trabalho [7] foram apresentados dados sobre formação de hidrocarbonetos pesados e da fuligem na zona de combustão do bipropelente ($C_3H_8 + O_2$) para $\alpha_{ox} \ll 1$. Note-se que foi medida a evolução de todos os hidrocarbonetos e não somente da fuligem. Os dados experimentais são apresentados nas Figuras 1 e 2.

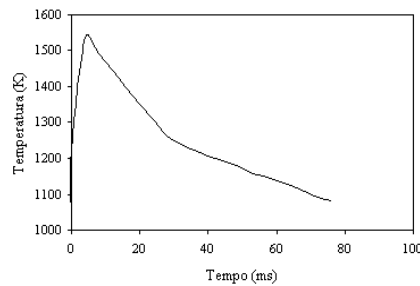


Figura 1: Distribuição da temperatura na zona de combustão da instalação experimental [7] $C_3H_8 + O_2$; $\alpha_{ox} = 0,476$; $P = 1 atm$.

Percebe-se na Figura 2 uma diferença entre os resultados teóricos e experimentais que pode ser explicada por:

- composição constante da fuligem no modelo matemático;
- em [7] foi medida a concentração total de hidrocarbonetos.

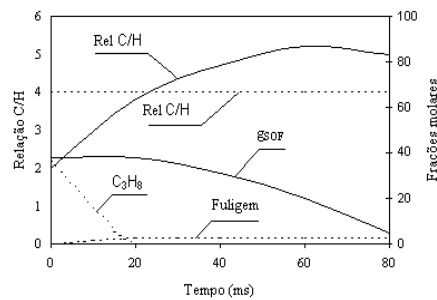


Figura 2: Comparação dos resultados de valores calculados (...) com dados experimentais(—); g_{SOF} - fração de massa da soma dos hidrocarbonetos e fuligem.

4.2. Simulação do meio reagente $C_2H_2 + ar$

As simulações numéricas foram realizadas para a mistura inicial $C_2H_2 + ar$ com $P = 1 atm$, um valor conhecido de α_{ox} , e temperatura constante no meio reagente. Então, através do aplicativo “ERD”, simulou-se a evolução das composições do meio reagente, objetivando-se conhecer o desenvolvimento da formação da fuligem.

4.2.1. Influência da temperatura na formação das principais substâncias com $\alpha_{ox} = 0,3$.

Neste fragmento, foram pesquisadas as evoluções da composição do meio reagente $C_2H_2 + ar$, para várias temperaturas, dentro do intervalo $T = 1400^\circ K \dots 2000^\circ K$.

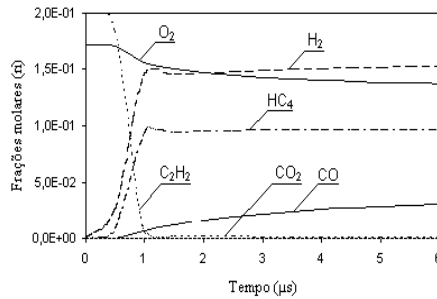


Figura 3: Alteração das concentrações das principais substâncias do meio reagente para $T = 1000^\circ K$ e $\alpha_{ox} = 0,3$.

Observa-se que, para $T < 600^\circ K$, a composição inicial praticamente não sofre alterações. Obtém-se resultados interessantes para as temperaturas de $T = 1000^\circ K$, $T = 1400^\circ K$ e $T = 1800^\circ K$, quando é visível a influência da temperatura na direção da formação de fuligem.

Para cada uma destas temperaturas, destacamos uma direção própria.

a) Primeira direção, $T = 1000^\circ K$ ($\tau = 6\mu s$): O_2 praticamente não se altera; tem-se 10% de fuligem para $\tau = 1\mu s$; forma-se 15% de H_2 no intervalo de tempo; as substâncias CO , H_2O e CO_2 não se formam até $\tau = 1\mu s$, ocorrendo somente a destruição de C_2H_2 , formando HC_4 e H_2 .

b) Segunda direção, $T = 1400^\circ K$ ($\tau = 50\mu s$): Diminuição considerável de O_2 até o final do intervalo de tempo considerado; forma-se fuligem até $6\mu s$, com concentração final de 8%, ocorrendo um pequeno decréscimo, pois seus átomos de carbono passam para CO e para o CO_2 , cujas concentrações aumenta,; observa-se a evolução das substâncias H_2O (12%), CO (10%), H_2 (com máximo 12%) e CO_2 (3%); o H_2 começa a diminuir a partir de $6\mu s$, entrando na formação de H_2O .

c) Terceira direção, $T = 1800^\circ K$ ($\tau = 50\mu s$): O_2 diminui rapidamente, desaparecendo até $20\mu s$; forma-se fuligem até $3\mu s$ atingindo um valor máximo, diminuindo a seguir até 6%, pois os átomos de carbono passam para o CO e para o CO_2 ,

cujas concentrações aumentam. O_2 se decompõe entrando na formação de H_2O , CO e CO_2 ; a partir de $8\mu s$ a concentração de H_2 volta a aumentar, provocando um decréscimo de H_2O , sendo que neste instante H_2 apresenta um mínimo e H_2O um máximo.

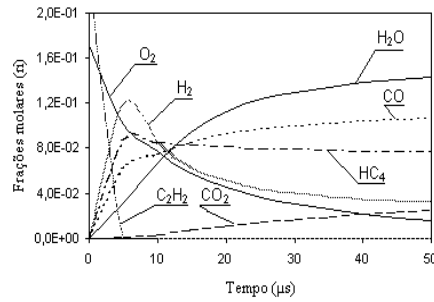


Figura 4: Alteração das concentrações das principais substâncias do meio reagente para $T = 1400 K$ e $\alpha_{ox} = 0,3$.

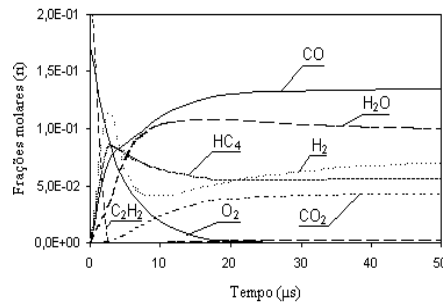


Figura 5: Alteração das concentrações das principais substâncias do meio reagente para $T = 1800 K$ e $\alpha_{ox} = 0,3$.

4.2.2. Formação de Fuligem em condições estequiométricas.

De acordo com a teoria da termo-química do equilíbrio, os produtos de combustão devem conter somente CO_2 , H_2O e N_2 , e as demais substâncias apresentam concentrações desprezíveis. Mas até $50\mu s$ o sistema reagente encontra-se distante deste estado. Observa-se (Figura 6) que as mudanças na composição do meio reagente acontecem muito rapidamente até $5\mu s$, sendo que o combustível C_2H_2 desaparece até este instante. Porém, neste ponto, ainda não apareceram os produtos de equilíbrio, mas sim substâncias intermediárias, H_2 (4,2%), CO (4% equilibrado) e é importante salientar qu se tem fuligem (3%). A causa principal está no fato de que o O_2 não

é consumido tão rapidamente como o C_2H_2 . Vê-se que o O_2 varia de 20% até 16% neste intervalo de tempo.

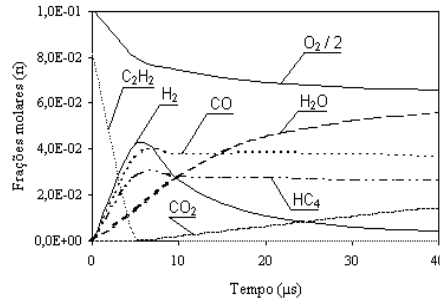


Figura 6: Evolução do comportamento das principais substâncias do meio reagente para $T = 1400^\circ K$ e $\alpha_{ox} = 1$.

Mas, a partir de $5\mu s$ até $40\mu s$ o sistema evolui para o equilíbrio químico e as substâncias do meio reagente sofrem as alterações: H_2O (de 1% para 5%); CO_2 (de 0% para 1%); H_2 (de 4,2% para 1%); O_2 (de 16% para 14%); CO e fuligem praticamente não sofrem alterações, diminuindo lentamente.

Nos sistemas reais o tempo de combustão não é superior a $0,01s$, e como consequência a mistura $C_2H_2 + ar$, praticamente sempre gera fuligem.

4.3. Simulação do meio reagente $C_3H_8 + ar$

Utilizando o aplicativo “ERD” realizaram-se os ensaios numéricos objetivando acompanhar as alterações no meio reagente, considerando-se $\alpha_{ox} = 0, 3$, e as temperaturas de $1200^\circ K$ e $1800^\circ K$. A composição inicial da mistura reagente é $C_3H_8 = 0,1279$; $N_2 = 0,6802$ e $O_2 = 0,1919$, sendo as demais substâncias apresentadas com frações molares iniciais de 10^{-11} .

As Figuras 7 e 8 (que mostram a evolução das composições para $1200^\circ K$) e as Figuras 9 e 10 (que mostram a evolução das composições para $1800^\circ K$), permitem notar que este combustível é mais estável que o acetileno (C_2H_2), produzindo uma quantidade menor de fuligem.

Podemos elencar algumas observações e considerações para estas duas temperaturas:

a) $1200^\circ K$ (Figuras 8 e 9): Nesta temperatura o sistema apresenta duas etapas. Numa primeira, até $\tau = 20ms$, percebe-se a destruição praticamente total de O_2 e a formação de H_2O e CO_2 , ambos com máximo neste instante, sendo originados a partir do O_2 e do combustível C_3H_8 , que passou de 13% para 9%. Na segunda etapa, a partir de $20ms$, percebe-se que, com a extinção de O_2 o meio reagente sofre alterações, surgindo rapidamente H_2 , originado pela destruição do combustível e de H_2O , que sofrem um decréscimo considerável e proporcional. Vê-se que os átomos

de carbono do C_3H_8 e do CO_2 , que sofrem redução, formam CO (de 1% para 7%) e uma pequena quantidade de fuligem (1%).

Observa-se uma considerável concentração das substâncias intermediárias CH_4 (2,9%), C_2H_4 (1%), C_2H_6 (0,5%) e C_2H_2 (0,1%), fato este que se justifica pela concentração de CO e CO_2 e pela não transformação total do combustível C_3H_8 .

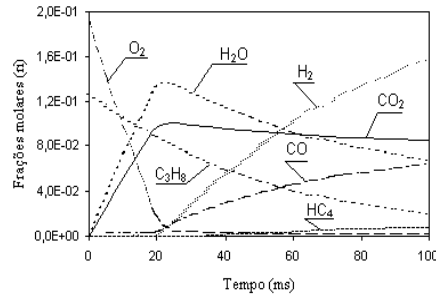


Figura 7: Alteração das concentrações das principais substâncias do meio reagente para $T = 1200^\circ K$ e $\alpha_{ox} = 0,3$.

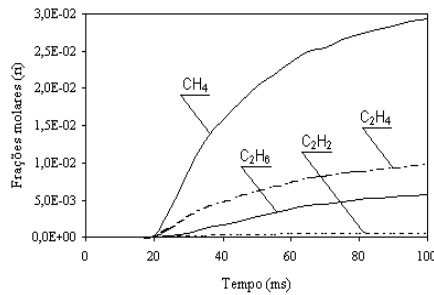


Figura 8: Alteração das concentrações das substâncias intermediárias do meio reagente para $T = 1200 K$ e $\alpha_{ox} = 0,3$.

b) $1800^\circ K$ (Figuras 9 e 10): Nesta temperatura observa-se que o meio reagente apresenta três etapas. Na primeira, até $30\mu s$, ocorre a destruição total do combustível (C_3H_8) e parcial do O_2 . Forma-se H_2 (17%), CO (7%), H_2O (3%) e uma grande concentração das substâncias intermediárias: CH_2 , CH_3 , HCO , C_2H , C_4H_2 , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 e CH_4 (em destaque). No intervalo entre $30\mu s$ e $400\mu s$, devido ao fato do meio reagente possuir ainda O_2 , ocorre uma segunda etapa, onde esta substância varia de 10% até 0%, provocando um acréscimo de H_2O , H_2 , CO e um pequeno decréscimo das substâncias intermediárias, que se mantém em um patamar. Na terceira etapa, a partir de $400\mu s$, quando se esgota

o O_2 , as substâncias CO , H_2 , H_2O estabilizam-se, surge CO_2 (1%) e ocorre uma movimentação entre as substâncias intermediárias.

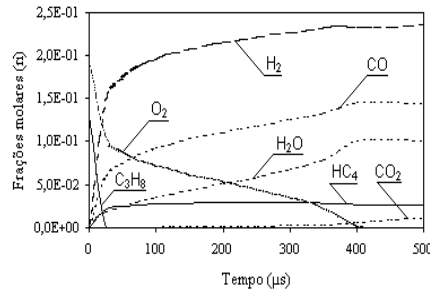


Figura 9: Alteração das substâncias principais do meio reagente para $T = 1800^\circ K$ e $\alpha_{ox} = 0,3$.

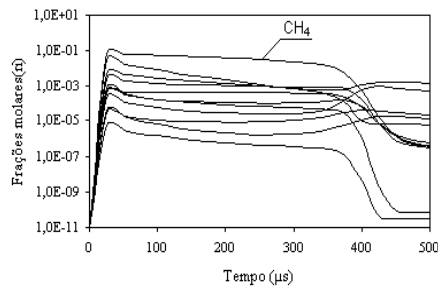


Figura 10: Alteração das substâncias intermediárias do meio reagente para $T = 1800^\circ K$ e $\alpha_{ox} = 0,3$.

Destaca-se ainda que a concentração da fuligem é menor para $1200^\circ K$ porque não houve destruição total do combustível. Para $1200^\circ K$ o H_2O sofre redução devido ao fato de que o oxidante O_2 destuiu-se praticamente todo. No caso de $T = 1800^\circ K$, quando o meio reagente possui O_2 , o H_2O vai sofrendo um aumento até a extinção total do O_2 .

5. Conclusões

Como resultado deste trabalho pode-se tirar as seguintes conclusões:

- 1 - Baseado nas equações da cinética química, foi concebido um modelo para a formação da fuligem em meios reagentes com hidrocarbonetos.
- 2 - Considerando o mecanismo de reações proposto por Calcote [2] e Westbrook

[9] foram introduzida as reações finais da etapa de formação da fuligem com propriedades termodinâmicas obtidas de dados experimentais [4].

3 - Foram realizados os ensaios numéricas para meios reagentes: " $C_2H_2 + ar$ " e " $C_3H_8 + ar$ " para valores: $\alpha_{ox} = 0, 1...2$; $T = 400 K...2000 K$, e obtidos alguns resultados:

- C_2H_2 origina mais fuligem que C_3H_8 ;
- para $\alpha_{ox} = 1$ forma-se fuligem com o bipropelente $C_2H_2 + ar$;
- as composições finais das substâncias variam de acordo com a temperatura;
- para $\alpha_{ox} = 0, 3$ e temperaturas de $1400^\circ K$ e $1800^\circ K$, observa-se uma "inversão" nas frações molares de CO e H_2O ;
- a velocidade de decomposição dos combustíveis considerados depende da temperatura do meio reagente.

Referências

- [1] V.E. Aleksov et al., "Propriedades termodinâmicas e termofísicas dos produtos de combustão". Guia, Vol. I. VINITI, Moscou, 1971.
- [2] H.F. Calcote, Mechanisms of Soot Nucleation in Flames - A Critical Review. *Combustion and Flame*, **42** (1983), 215-242.
- [3] C.W. Gear, The automatic integration of ordinary differential equation. *Communication of ACM*, **14** (1971) N3, 176-180.
- [4] B.A.Ivanov, "Física da explosão do acetileno", ed. Química, 1969.
- [5] V.G. Krioukov et al., "Combustão e escoamento em instalações energéticas: modelagem, energia e ecologia", 3 ed. Moscou, URSS. Iamos-K, 1997.
- [6] V.G. Krioukov et al., "Modelagem matemática de processos de alta temperatura e instalações energéticas". Universidade de Kazan, Kazan, 1985.
- [7] R.H. Muñoz and T.T. Charalampopoulos, Evolution of compositional and structural properties of soot in premixed alkane flames. The Combustion Institute. Louisiana-USA. 1998. 1471-1489p.
- [8] U.G. Pirumov, V.N. Gamzolv, Cálculo dos escoamentos desequilibrados em tuberias. *Mecânica dos líquidos e dos gases*, (1966), 25-33.
- [9] C.K. Westbrook, F.L. Dryer, Chemical Kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Prog. Energy Combust Sci*, **10** (1984), 1-57.

