

FERRAMENTA COMPUTACIONAL PARA CÁLCULO DE RENDIMENTO TÉRMICO DE CALDEIRAS

A COMPUTATIONAL TOOL FOR CALCULATING THE THERMAL EFFICIENCY OF BOILERS

Rodrigo Savi Justi¹, Andrés Armando Mendiburu Zevallos²

¹ Engenheiro Mecânico, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. E-mail: rodrigo.savi.justi@gmail.com

² Doutor em Engenharia Mecânica, Prof. da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. E-mail: andresmendiburu@ufrgs.br

RESUMO

Nesse trabalho é desenvolvida uma ferramenta computacional para o cálculo do rendimento térmico de caldeiras com queima de combustível sólido e óleo. O programa é escrito em linguagem FORTRAN e utiliza o método indireto para o cálculo, também conhecido como método das perdas. Além do rendimento, o programa informa ao usuário o valor de todas as perdas parciais de calor, da perda total, da energia disponível na fornalha, das vazões mássicas de ar seco de combustão e gases secos de escape e da relação mássica de ar/combustível. São utilizados dados de uma caldeira e é avaliada a influência da temperatura final dos gases de combustão em seu rendimento térmico.

Palavras-chave: método indireto; rendimento térmico; geradores de vapor; caldeira.

ABSTRACT

In this work, is developed a tool to calculate the thermal efficiency of a boiler fired with solid fuel and oil. The program is written in FORTRAN language and uses the indirect method for the calculations, also known as the loss's method. Apart from the efficiency, the program informs to the user the value of all partial losses, total loss, available power in the furnace, mass flow of combustion dry air, mass flow of dry flue gas and air/fuel ratio. Data of the operation of a real boiler are used and the influence of the flue gas temperature on its thermal efficiency is evaluated.

Keywords: indirect method; thermal efficiency; steam generators; boiler.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Bazzo (1995), os geradores de vapor, industrialmente chamados de caldeiras, surgiram no início do século XVIII e utilizam vapor de água como fluido de trabalho devido a sua elevada disponibilidade e alto calor específico. O vapor gerado pode ser saturado ou superaquecido e é utilizado para várias finalidades, como aquecimento, autoclaves para esterilização e geração de energia. Em geral, são compostos pela fornalha, onde o ocorre a combustão, a caldeira, um recipiente no qual o fluido muda de fase de líquido para vapor, o superaquecedor, responsável por aumentar a temperatura do vapor gerado, o economizador, que pré-aquece a água de alimentação e o aquecedor de ar, que ajuda a resfriar os gases de combustão e aquece o ar utilizado na combustão.

Ainda de acordo com Bazzo (1995), as caldeiras são divididas basicamente em aquatubulares, flamotubulares e elétricas. Os aquatubulares são construídas de maneira que a água circule através de diversos tubos de pequeno diâmetro, dispostos na forma de coluna da água ou feixes tubulares (BAZZO, 1995). Segundo Bizzo (2003), é o tipo mais comum, sendo utilizadas desde em pequenas indústrias até em grandes centrais termelétricas. Os flamotubulares são construídas de modo que a água circule através de diversos tubos e os gases de combustão circulam no interior dos tubos em duas ou mais passagens em direção à chaminé, onde são lançados ao meio ambiente (BAZZO, 1995). Bizzo (2003) afirma que

esse tipo de caldeira é limitado para instalações de pequeno porte, com capacidade inferior a 15 toneladas/hora de geração de vapor e baixas pressões.

O rendimento térmico de uma caldeira representa a quantidade de energia aproveitada em relação ao total de energia disponível. Segundo Chao et al. (2017), à medida que a temperatura dos gases de escape diminui de 10 a 15°C, a eficiência térmica aumenta de 0,8% a 1%. Os autores afirmam ainda que a eficiência térmica da caldeira pode ser melhorada efetivamente utilizando tecnologias de combustão estratificada, adicionando pré-aquecedores de ar e adotando medidas de isolamento térmico. Annaratone (2008) afirma que para concentrações típicas de dióxido de carbono, de 8 a 12%, uma alteração de 1% afetará a eficiência da caldeira em cerca de 0,65 a 0,75%. Isso também pode ser visto como uma mudança na temperatura de exaustão devido à mudança na vazão mássica dos gases de exaustão para uma determinada quantidade de combustível.

Para poder avaliar o rendimento térmico de uma caldeira, são necessários valores de referência, que dependem do tipo de combustível utilizado. Odeh et al. (2015) realizaram um trabalho para estabelecer valores de referência para o rendimento de caldeiras, separados por diversas categorias de combustíveis e fases. Para combustíveis sólidos englobando carvão betuminoso e coque, estabeleceu-se um rendimento de 83%. Para combustíveis derivados de madeira, como toras, cascas e bagaço, o rendimento de referência foi considerado 81%.

Esse trabalho tem como objetivo a elaboração de um programa em linguagem FORTRAN para calcular o rendimento térmico de caldeiras que utilizam combustíveis sólidos e óleo através do método indireto, com base nas perdas de calor que ocorrem. A justificativa para o desenvolvimento de um programa é permitir que os profissionais e técnicos que operam caldeiras possam determinar facilmente o rendimento térmico com as medições realizada nos gases de combustão, no combustível e em outros parâmetros.

O programa também informará cada uma das perdas, a razão ar/combustível da combustão, as vazões mássicas dos produtos da combustão, a energia útil e a energia disponível na fomalha. Com essas informações, além de verificar se a caldeira apresenta um bom rendimento térmico, também é possível identificar eventuais problemas na operação através das perdas de calor que ocorrem. Nesse trabalho é utilizado o programa para calcular o rendimento de uma caldeira que utiliza carvão como combustível e é analisada a influência da temperatura final dos gases de combustão nesse cálculo. Também são calculadas as perdas de calor e o rendimento térmico de uma caldeira cujos dados foram obtidos de Krishnanunni et al. (2012), os resultados são comparados com aqueles publicados no trabalho supracitado.

2. FUNDAMENTAÇÃO

2.1. Rendimento térmico

Para fins comerciais, pode-se dizer que o rendimento térmico é o cálculo mais importante de uma caldeira, podendo ser obtido através do método direto e do método indireto. Ambos os métodos são baseados na Primeira Lei da Termodinâmica. Trabalhos que utilizam outras abordagens baseadas na Segunda Lei da Termodinâmica podem ser encontrados em Sosa-Arnan et al. (2006). Segundo Sosa-Arnan (2007), o método direto necessita de medições diretas e precisas de todas as vazões mássicas nas entradas e saídas da caldeira, juntamente com suas propriedades termodinâmicas. De acordo com Rayaprolu (2012), o método direto oferece uma boa aproximação para o rendimento de caldeiras pequenas alimentadas por óleo ou gás, mas não é recomendado para caldeiras que utilizam combustível sólido, uma vez que a margem de erro é raramente menor que 3%. O cálculo do rendimento térmico pelo método direto utiliza a Equação (1.1). As variáveis e suas unidades são especificadas na seção de Nomenclatura.

$$\eta = \frac{\dot{m}_v(h_v - h_a)}{\dot{m}_c PCI} \quad (1.1)$$

No método indireto, o rendimento é calculado com base nas perdas de calor por unidade de massa de combustível (kJ/kg cb) e segundo Rayaprolu (2012), a imprecisão pode ser menor que 0,25%. Para aplicar o método indireto, os gases de combustão devem ser analisados e devem ser realizadas medições de temperatura. Nenhuma medição de vapor está envolvida. O rendimento é calculado através da Equação (1.2).

$$\eta = 100. \left(1 - \frac{q_p}{q_d} \right) \quad (1.2)$$

Além da maior confiabilidade, outra vantagem do método indireto é a possibilidade de explorar maneiras de reduzir as perdas energéticas, já que elas são conhecidas e quantificadas nesse processo. A perda total de calor é o somatório das perdas de calor relacionadas principalmente a:

- Gases de combustão
- Umidade
- Cinzas
- Combustão parcial
- Purgas
- Fluxo de calor pelas fronteiras do equipamento

Na maioria das caldeiras, em condições de combustão normais, as perdas de calor com as cinzas, com as purgas, com o vapor de nebulização, e as perdas de calor pelas paredes do equipamento, representam menos do 2% da energia total disponível na fornalha (BAZZO, 1995).

2.2. Cálculo da energia disponível na fornalha e energia útil

Para calcular a energia disponível na fornalha deve-se considerar a energia líquida liberada pelo combustível mais as energias associadas às vazões mássicas da umidade presente nele e do ar de combustão. A energia disponível na fornalha é a energia realmente entregue pelos queimadores e será utilizada na determinação do rendimento térmico da caldeira pelo método indireto. Seu cálculo é realizado através da Equação (2.1):

$$q_d = PCI + c_{p,cb}(T_e - T_{ref}) + \frac{\dot{m}_{ar,seco}\Delta h_{ar} + \dot{m}_w \Delta h_{vp}}{\dot{m}_{cb}} \quad (2.1)$$

O poder calorífico superior (PCS) é o calor de combustão calculado na situação em que a maior quantidade de energia é liberada, nesse caso, toda a água formada na combustão é condensada para líquido. O poder calorífico inferior (PCI) é o calor de combustão considerando que toda a água formada é vaporizada. A diferença entre os dois valores corresponde à entalpia de vaporização da água formada na combustão devido à presença de hidrogênio e umidade no combustível.

Segundo Sosa-Arnan (2007), utilizar como base de cálculo o poder calorífico superior (PCS) implica em alterações na análise da perda relacionada aos gases de exaustão na caldeira. Essa perda pode ser separada em duas partes: uma devido aos gases secos de exaustão e outra devido à umidade, onde são analisadas as perdas relacionadas à evaporação da água formada durante a combustão, da água presente no combustível e da água presente no ar de combustão.

Existe uma grande quantidade de correlações empíricas na literatura que podem ser utilizadas para cálculos aproximados do poder calorífico superior. Channiwala e Parikh (2002) desenvolveram uma correlação unificada para o cálculo do poder calorífico superior a partir da análise elementar do combustível, que corresponde à Equação (2.2). Essa correlação foi desenvolvida utilizando 225 dados e validada para 50 dados adicionais, abrange uma ampla faixa de composição elementar, sendo esta para o carbono de 0,00 a 92,25%, para o hidrogênio de 0,43 a 25,15%, para o oxigênio de 0,00 a 50,00%, para o nitrogênio de 0,00 a 5,60%, para o enxofre de 0,00 a 94,08% e para o teor de cinzas de 0,00 a 71,4%. Diferentes tipos de combustíveis e diferentes fases foram consideradas.

$$PCS = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,4O - 15,1N - 21,1A \quad (2.2)$$

No caso do desconhecimento da composição química do combustível, pode-se utilizar dados provenientes da literatura como referência. Nones et al. (2013) caracterizaram energeticamente a madeira e o carvão vegetal obtidos da espécie *Eucalyptus benthamii* a partir de 48 corpos de prova confeccionados para duas diferentes idades, 5 e 13 anos. A umidade média do carvão vegetal foi de 15% para a idade de 5 anos e de 12% para a idade de 13 anos. Existem referências da utilização de carvão vegetal em alto fornos siderúrgicos com umidades que variam de 8 a 20% (ABM, 1975).

A energia útil da caldeira é a energia realmente absorvida pela água e pode ser calculada pela variação de entalpia do vapor produzido pela caldeira e a água de alimentação, conforme a Equação (2.3). De acordo com Bazzo (1995), a vazão de vapor não corresponde exatamente à vazão da água de alimentação, mas pode ser considerada aproximadamente igual, visto que a vazão de água purgada e de vapor de nebulização são em geral muito pequenas.

$$q_u = \frac{\dot{m}_v(h_v - h_a)}{\dot{m}_{cb}} \quad (2.3)$$

2.3. Perda de calor sensível com os gases secos

Representa a maior parte das perdas energéticas e é calculada através da variação de entalpia sensível dos gases secos produzidos na combustão. Um procedimento adotado para esse cálculo é a utilização de uma temperatura de referência, geralmente 298,15K. A perda de calor sensível com os gases secos pode ser calculada pela Equação (3.1).

$$q_{gs} = \sum_i^N \frac{\dot{m}_i \Delta h_i}{\dot{m}_{cb}} \quad (3.1)$$

Na sua composição, os gases de combustão em base seca, apresentam principalmente CO_2 , O_2 , N_2 , CO e SO_2 . Portanto, essa perda de calor pode ser calculada através da energia associada a esses gases e a equação pode ser expandida como mostrado na Equação (3.2).

$$q_{gs} = \frac{\dot{m}_{CO_2} \Delta h_{CO_2} + \dot{m}_{SO_2} \Delta h_{SO_2} + \dot{m}_{N_2} \Delta h_{N_2} + \dot{m}_{O_2} \Delta h_{O_2} + \dot{m}_{CO} \Delta h_{CO}}{\dot{m}_{cb}} \quad (3.2)$$

Para cálculos simplificados que não necessitem de um elevado grau de precisão, pode-se utilizar o calor específico do ar, conforme a Equação (3.3).

$$q_{gs} = \frac{\dot{m}_{gs} c_{Par} (T_g - T_{ref})}{\dot{m}_{cb}} \quad (3.3)$$

No presente trabalho a Equação (3.2) foi utilizada para determinar as perdas de calor sensível com os gases secos. A principal maneira de diminuir as perdas relacionadas à vazão de gases de combustão em base seca é através da redução da temperatura final dos gases de escape. Porém, essa medida é limitada principalmente pelo ponto de orvalho desses gases e pela área de troca de calor da caldeira. Bizzo (2003) afirma que devido à corrosão por condensação de ácido nas partes mais frias da caldeira, combustíveis com a presença de enxofre requerem maiores cuidados.

2.4. Perda de calor devido à umidade

É calculada através da variação de entalpia da água formada na combustão, da água presente no combustível e da água presente no ar, utilizando as Equações (4.1), (4.2) e (4.3) respectivamente.

$$q_{w,f} = \frac{\dot{m}_{w,h}(h_{v,g} - h_{l,ref})}{\dot{m}_{cb}} \quad (4.1)$$

$$q_{w,cb} = \frac{\dot{m}_{w,cb}(h_{v,g} - h_{l,ref})}{\dot{m}_{cb}} \quad (4.2)$$

$$q_{w,ar} = \frac{\dot{m}_{w,ar}(h_{v,g} - h_{l,ref})}{\dot{m}_{cb}} \quad (4.3)$$

A perda por umidade da água formada na combustão é praticamente inevitável, porém, pode-se diminuir a perda devido à umidade presente no combustível através da secagem natural ou através da secagem utilizando os próprios gases de combustão que saem da caldeira. Essa técnica tem sido aplicada no caso de caldeiras alimentadas com bagaço, dado que este apresenta uma umidade natural da ordem de 50% (BIZZO, 2003). A perda de calor relacionada à umidade do ar frequentemente é negligenciada, por representar uma parcela muito pequena do total das perdas.

2.5. Perda de calor por combustão parcial

Tipicamente, os combustíveis não queimados são monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), sendo que de acordo com Bazzo (1995), apenas o monóxido de carbono é encontrado em quantidades significativas nos gases de combustão de grandes caldeiras. A perda de calor em relação ao combustível sólido não queimado envolve fuligem, escória e combustível que cai da grelha. A perda causada pela fuligem é difícil de medir e sua reinjeção pode aumentar entre 2% a 3% o rendimento da caldeira (Bazzo, 1995). A perda por combustão parcial é determinada através da medição de CO na base da chaminé e do conteúdo de carbono que é depositado no cinzeiro, que segundo Bazzo (1995), sempre está presente em fornalhas que utilizam combustível sólido. A perda de calor por combustão parcial pode ser calculada levando-se em consideração apenas o CO presente nos gases de escape e o carbono das cinzas depositadas no cinzeiro, conforme a Equação (5).

$$q_{cp} = \frac{10800 \dot{m}_{CO}}{\dot{m}_{cb}} + \frac{33880 C_{cz} \dot{m}_{cz}}{\dot{m}_{cb}} \quad (5)$$

Nessa equação, o valor de 33880 corresponde ao poder calorífico do carbono livre e 10800 ao poder calorífico do monóxido de carbono, ambos em kJ/kg. Segundo Bizzo (2003), sistemas de combustão bem operados apresentam concentrações de CO da ordem de 100 a 1000 ppm e teores acima de 0,2% indicam anomalias no sistema de combustão.

2.6. Perda de calor pelas fronteiras do equipamento

Essa parcela de perda de calor compreende as perdas por radiação e por convecção. A transferência de calor ocorre principalmente por radiação, sendo proporcional à área da superfície externa da caldeira e geralmente é de 200 a 300 W/(m²K) para uma caldeira bem isolada com temperatura da superfície externa abaixo de 55°C (TEIR, KULLA, 2002). De acordo com Rayaprolu (2012) as perdas por radiação são pequenas e diminuem à medida que o tamanho da caldeira e o resfriamento da fornalha aumentam. O autor afirma que essa perda representa menos que 1% da energia disponível para pequenas caldeiras e menos que 0,3% para grandes caldeiras.

Examinando especialmente o critério disponível pela American Boiler Manufacturers Association (ABMA) para determinar essa perda de calor, Annaratone (2008) recomenda uma série de equações para o cálculo da perda de calor por radiação. Para caldeiras com potência variando de 20 a 200 MW localizadas ao ar livre, recomenda-se a Equação (6.1). Para caldeiras aquatubulares completamente isoladas e caldeiras flamotubulares com potência igual ou superior a 5000 kW, recomenda-se a Equação (6.2). Por outro lado, para caldeiras com potência variando de 1000 a 5000 kW, a Equação (6.3) é recomendada.

$$L_r = \frac{35}{P^{0,4}} \quad (6.1)$$

$$L_r = \frac{25}{P^{0,4}} \quad (6.2)$$

$$L_r = \frac{210}{P^{0,65}} \quad (6.3)$$

Nessas equações, P é a potência gerada pela caldeira em kW e L_r é calculado como um percentual de perda sobre o total de energia disponível. É possível notar que, exceto para caldeiras de pequena potência, a perda por radiação representa uma parcela modesta do total das perdas, portanto, a realização de uma estimativa de sua magnitude não compromete o cálculo do rendimento térmico (ANNARATONE, 2008).

2.7. Perda de calor sensível nas cinzas

A perda de calor sensível devido às cinzas, para combustíveis sólidos, pode ser calculada através da medição da massa de cinzas que cai através da grelha e sua respectiva temperatura. Pode ser calculada pela Equação 7.

$$q_{cz} = \frac{\dot{m}_{cz} c_{p,cz} (T_{cz} - T_{ref})}{\dot{m}_{cb}} \quad (7)$$

A temperatura das cinzas varia de acordo com o tipo de grelha e cinzeiro e segundo Bizzo (2003), as caldeiras que possuem fornalha de grelha comum são as que apresentam a menor temperatura de cinzas e as caldeiras de grande porte que utilizam carvão pulverizada na combustão podem apresentar temperaturas mais elevadas. Essa temperatura pode ser medida diretamente e geralmente se encontra na faixa de 450 a 1000°C. O calor específico das cinzas pode ser assumido como sendo aproximadamente

1,25 kJ/kgK (BIZZO, 2003). De acordo com Beatón e Lora (1991), esta perda é menor do que 0,1% e, portanto, pode ser desprezada.

2.8. Perda de calor pelas purgas

Normalmente a perda é muito pequena e a quantidade de água purgada pode ser estimada com o tempo e a frequência de drenagem. Ela é calculada em termos médios, pela Equação (8.).

$$q_{pg} = \frac{\dot{m}_{pg}(h_{l,s} - h_a)}{\dot{m}_{cb}} \quad (8)$$

2.9. Entalpia das espécies químicas

Para a realização dos cálculos, é necessário utilizar dados termodinâmicos. Segundo McBride, Zehe e Gordon (2002), o uso de equações empíricas apresenta vantagens, como tornar desnecessárias as interpolações, permitir integrações analíticas e condensar todas as informações em poucas constantes que reproduzem com precisão os muitos estados termodinâmicos das espécies químicas.

Para gases perfeitos, as faixas de temperatura para esses ajustes são divididas em três intervalos fixos: de 200 a 1000 K (298,15 a 1000 K para íons), de 1000 a 6000 K e para algumas moléculas simples, de 6000 a 20 000 K. Para espécies condensadas, as faixas de temperatura são variáveis, com cada fase tendo seu próprio conjunto de coeficientes. Para determinar a entalpia, utiliza-se a Equação (9.1).

$$\frac{H(T)}{RT} = -a_1 T^{-2} + \frac{a_2 \ln(T)}{T} + a_3 + \frac{a_4 T}{2} + \frac{a_5 T^2}{3} + \frac{a_6 T^3}{4} + \frac{a_7 T^4}{5} + \frac{b_1}{T} \quad (9.1)$$

Onde a_i , são coeficientes numéricos, b_1 é uma constante de integração, T é a temperatura (K) da espécie química, R a constante universal dos gases e $H(T)$ é a entalpia padrão na temperatura T (KJ/mol). A entalpia padrão é definida como a soma da entalpia de formação $\Delta H_f(T_{ref})$ na temperatura de referência (298,15K) e da variação da entalpia sensível $\Delta H_s(T)$ que ocorre no processo de T_{ref} para T , como expresse na Equação (9.2).

$$H(T) = \Delta H_f(T_{ref}) + \Delta H_s(T) \quad (9.2)$$

3. METODOLOGIA

Um programa foi desenvolvido em FORTRAN para realizar o cálculo do rendimento térmico de caldeiras alimentadas com combustíveis sólidos e óleo. Seu funcionamento básico corresponde ao fluxograma mostrado na Figura 1.

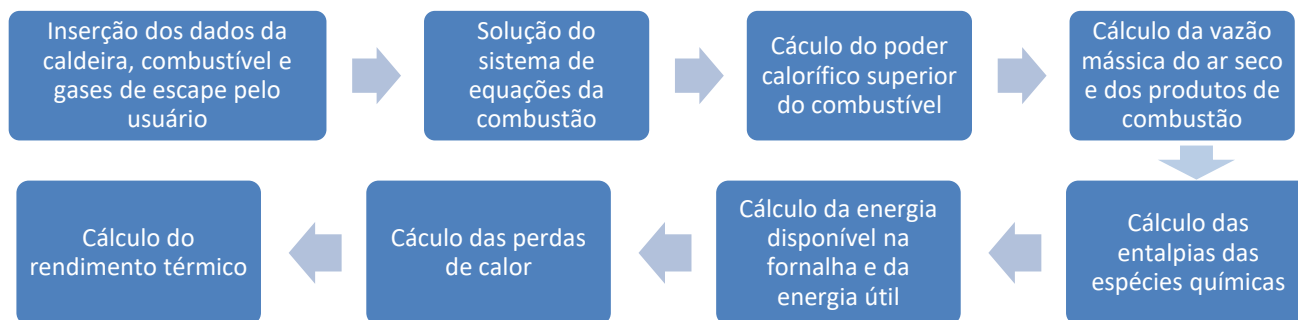
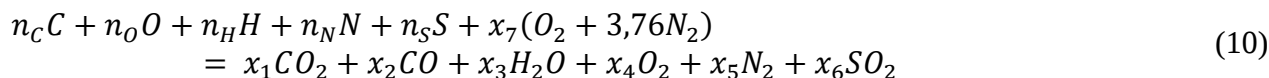


Figura 1 –Funcionamento do programa desenvolvido.

Para combustíveis sólidos, a reação química da combustão pode ser generalizada para a expressão dada na Equação (3.1):



Na reação química acima considera-se o combustível em base seca e n_C, n_O, n_H, n_N, n_S são, respectivamente, o número de mols de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre para uma determinada massa de combustível. Para uma massa de 100 g de combustível seco, esses coeficientes serão a razão entre o percentual mássico em base seca de cada elemento e sua massa atômica em g/mol.

O coeficiente x_7 é a quantidade de mols de O_2 na reação de combustão e deve ser calculado para determinar a razão ar/combustível. Os coeficientes x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 e x_6 também devem ser calculados e correspondem a quantidade de mols de CO_2, CO, H_2O, O_2, N_2 e SO_2 respectivamente, sendo esses os principais produtos decorrentes da combustão. Aplicando a conservação da massa das espécies químicas, obtêm-se o seguinte sistema linear correspondente às Equações (11.1) a (11.5).

$$n_C = x_1 + x_2 \quad (11.1)$$

$$n_O + 2x_7 = 2x_1 + x_2 + x_3 + 2x_4 + 2x_6 \quad (11.2)$$

$$n_H = 2x_3 \quad (11.3)$$

$$n_N + 7,52x_7 = 2x_5 \quad (11.4)$$

$$n_S = x_6 \quad (11.5)$$

Para obtenção dos valores de $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ e x_7 são necessárias duas equações adicionais, que podem ser obtidas através da análise dos gases de escape da caldeira. Pela medição do percentual volumétrico de O_2 e CO em relação aos gases secos, obtêm-se as Equações (11.6) e (11.7).

$$\frac{x_4}{x_1 + x_2 + x_4 + x_5 + x_6} = \frac{\text{percentual de } O_2}{100} \quad (11.6)$$

$$\frac{x_2}{x_1 + x_2 + x_4 + x_5 + x_6} = \frac{\text{percentual de } CO}{100} \quad (11.7)$$

No programa desenvolvido, o usuário deve fornecer a composição química do combustível e a medições de CO em ppm e de O_2 em forma de percentual volumétrico em relação aos gases secos. A solução do sistema linear das Equações (11.1) a (11.7) e a determinação dos coeficientes é realizada pelo método de eliminação Gaussiana. A relação ar/combustível é calculada pela Equação (12.1) e a vazão mássica de ar seco pela Equação (12.2).

$$R_{A/C} = \frac{137,28 x_7}{n_C + n_O + n_H + n_N + n_S} \quad (12.1)$$

$$\dot{m}_{ar,seco} = R_{A/C} \dot{m}_{cb} (1 - U_{cb}/100 - A/100) \quad (12.2)$$

Com a vazão mássica de ar seco de combustão determinada, as vazões mássicas dos produtos decorrentes da combustão são calculadas pela Equação (13), expressa em notação indicial.

$$\dot{m}_i = \frac{x_i u_i}{\sum_i^N x_i u_i} (\dot{m}_{ar,seco} + \dot{m}_{cb}(1 - U_{cb}/100 - A/100)) \quad (13)$$

Onde $i = 1, 2, \dots, N$ com $N = 6$ e $\dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_3, \dot{m}_4, \dot{m}_5$ e $\dot{m}_6$ correspondendo as vazões mássicas de CO_2, CO, H_2O, O_2, N_2 e SO_2 respectivamente e u_1, u_2, u_3, u_4, u_5 e u_6 às suas massas molares. A expressão $\dot{m}_{cb}(1 - U_{cb}/100)$ é a vazão mássica de combustível na base seca (kg/s) e U_{cb} é a umidade do combustível, em percentual mássico (%). A vazão mássica de H_2O calculada acima corresponde apenas à água líquida formada durante a combustão $\dot{m}_{w,h}$, existindo ainda uma parcela devido ao conteúdo de umidade presente no ar de combustão e outra devido à umidade do combustível. A utilização da notação indicial justifica-se para a implementação do cálculo no programa. O conteúdo de umidade do ar foi determinado utilizando a Equação (14.1) (SILVA et al., 2008, p.39).

$$w = 0.622 \cdot \frac{P_v}{P - P_v} \quad (14.1)$$

Nessa equação, w é a umidade absoluta do ar (kg/kg de ar seco), P é a pressão do ar atmosférico (kPa) e P_v é a pressão do vapor de água (kPa) que pode ser calculado utilizando as Equações (14.2) e (14.3) (SILVA et al., 2008, p.39) conhecendo-se a umidade relativa e a temperatura do ar.

$$P_v = \frac{P_{vs} UR}{100} \quad (14.2)$$

$$P_{vs} = \frac{6 \cdot 10^{25}}{1000 T_{ar}^5} e^{-6800/T_{ar}} \quad (14.3)$$

A parcela de vazão mássica de água presente no ar de combustão é o produto do conteúdo de umidade pela vazão mássica de ar seco, expresso na Equação (14.4).

$$\dot{m}_w = w_{ar} \dot{m}_{ar,seco} \quad (14.4)$$

A parcela de água devido à umidade do combustível é calculada utilizando a vazão mássica de combustível e a umidade do combustível, como mostrado na Equação (14.5). A vazão mássica de combustível geralmente é medida em kg/hora.

$$\dot{m}_{w,cb} = \frac{\dot{m}_{cb} U_{cb}}{100} \quad (14.5)$$

O cálculo da entalpia das espécies químicas no programa desenvolvido utiliza o polinômio da NASA, através da Equação (9.1). O polinômio calcula a entalpia absoluta ou padrão para uma espécie química em uma determinada temperatura e a determinação da variação de entalpia sensível nessa temperatura em relação à temperatura de referência é calculada utilizando a Equação (9.2). Os coeficientes e fatores de integração para a faixa de temperatura de 200K a 1000K das espécies químicas envolvidas são fornecidos nas Tab. A.1 e A.2 dos Anexos, as entalpias de formação para a temperatura de referência são fornecidas na Tab. A.3 dos Anexos.

Com as vazões mássicas e entalpias, calcula-se a energia disponível na fornalha, a energia útil da caldeira e as perdas de calor. Nessa ferramenta, o poder calorífico superior pode ser fornecido pelo usuário ou calculado através da correlação de Channiwala e Parikh (2002), que depende da composição química do combustível.

O cálculo da perda de calor sensível com os gases secos é realizado utilizando a Equação (3.2), que leva em consideração a variação de entalpia sensível das vazões mássicas de CO_2 , CO , H_2O , O_2 , N_2 e SO_2 .

As perdas por umidade são calculadas com as Equações (4.1), (4.2) e (4.3). Para a perda por combustão incompleta é utilizada a Equação (5.1). A perda de calor por radiação é calculada pelas Equações (6.1), (6.2) e (6.3) recomendadas por Annaratone (2008), que dependem da potência gerada pela caldeira. No caso da potência não ser informada, esta perda será considerada como 1%. Também existe a opção de calcular as perdas de calor devidas às cinzas e às purgas, através das Equações (7.1) e (8.1) respectivamente, fornecendo a temperatura de água purgada ($^{\circ}C$), a temperatura das cinzas ($^{\circ}C$) e a vazão mássica de cinzas (kg/s). O calor específico das cinzas é considerado como 1,25 kJ/kg.

Com todas as perdas calculadas, o rendimento térmico da caldeira é determinado pelo método indireto utilizando a Equação (1.2). O programa pode ser encontrado no endereço eletrônico <https://www.ufrgs.br/combustaoufrgs/>.

4. RESULTADOS

4.1. Validação da ferramenta computacional

Para validar o programa, foram utilizados dados de um trabalho encontrado na literatura e os resultados foram comparados com os obtidos pelo autor. O trabalho foi realizado por Krishnanunni et al. (2012) e nele são calculadas as perdas de calor e o rendimento térmico pelo método indireto de uma caldeira flamotubular que utiliza óleo combustível, num período de nove meses, com as medições separadas no intervalo de um mês. O combustível é composto de 83% de carbono, 12% de hidrogênio, 1,4% de oxigênio, 0,5% de nitrogênio, 2,94% de enxofre e 0,15% de umidade. Foram utilizados os dados do trabalho referentes ao mês de agosto e a análise dos gases de combustão encontram-se na Tabela 1. O conteúdo de umidade do ar de combustão utilizado pelo autor foi de 0,028 kg/kg de ar seco e a temperatura ambiente de 33 $^{\circ}C$.

Tabela 1 – Medições dos gases de combustão na chaminé da caldeira no período indicado.

Temperatura dos gases	O ₂ vol	CO ₂ vol	CO
176 $^{\circ}C$	8,8%	10%	210 ppm

A caldeira teve um consumo de combustível de 156 toneladas e produziu 2103 toneladas de vapor no mês em questão. O poder calorífico superior utilizado é de 42803 kJ/kg e a vazão de água purgada foi de 0,092035 kg/hora. Na Tabela 2 encontram-se as perdas de calor e o rendimento térmico calculados pelo autor e calculados pelo programa.

Tabela 2 – Comparação entre os resultados obtidos por Krishnanunni et al. (2012) e aqueles obtidos no presente trabalho.

Perdas e Rendimento	Presente trabalho	Krishnanunni et al. (2012)
Gases secos	7,90%	7,59%
Umidade do ar	0,41%	0,42%
Umidade do combustível	0,01%	0,01%
Água formada na combustão	6,58%	6,87%
Radiação	2,04%	1,00%
Purgas	1,33%	1,42%
Combustão incompleta	0,10%	1,11%
Outras perdas	-	2,00%
Rendimento térmico	81,63 %	79,57 %

Para o cálculo da energia disponível na fornalha, foi desconsiderada a parcela de energia referente à variação de entalpia sensível do combustível e do ar de combustão. A perda de calor por combustão incompleta é a perda que apresenta a maior variação, tendo uma influência de aproximadamente 1% no rendimento. As diferenças relativas às perdas com os gases secos, com as purgas e com a umidade se devem ao fato de o autor utilizar o calor específico médio das espécies químicas nos cálculos, enquanto o programa desenvolvido utiliza as entalpias, calculados a partir da Equação (9.1). O autor considera a perda por radiação de 1% e atribui um valor de 2% para outras perdas, que correspondem às perdas por convecção, condução e as perdas relacionadas a erros de medição.

4.2. Estudo de caso

Foram utilizados dados de uma caldeira industrial com combustão de carvão e foram avaliadas as perdas e o rendimento térmico. Os dados da caldeira fornecidos pelo Laboratório de Ensaios Térmicos e Aerodinâmicos (LETA) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul [<http://www.ufrgs.br/leta>]. A composição mássica do combustível, teor de umidade e de cinzas e o poder calorífico superior podem ser encontrados na Tabela 3. As medições de temperatura, do percentual volumétrico de O_2 em relação aos gases secos e do CO em ppm nos gases de combustão encontram-se na Tabela 4, assim como a potência gerada pela caldeira em MW e a vazão mássica de combustível em t/h.

O calor específico do carvão foi considerado aproximadamente 1,00 kJ/kgK, baseado no trabalho publicado por Kostúr, Laciak e Durdan (2018) e a temperatura de entrada do combustível foi considerada igual à temperatura ambiente. A temperatura ambiente utilizada para os cálculos foi de 33,73°C e a umidade relativa de 46,8%.

Tabela 3 – Composição mássica do combustível utilizado na combustão e poder calorífico superior.

Carbono	Oxigênio	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Umidade	Cinzas	Poder Calorífico Superior
61,47%	9,94%	4,20%	1,15%	0,62%	15,06%	7,56%	25134kJ/kg.

Tabela 4 – Medição da temperatura, percentual volumétrico de O_2 e quantidade de CO nos gases de combustão, temperatura do ar de combustão e potência gerada e consumo de combustível da caldeira.

Temperatura dos gases de combustão	Temperatura ar de combustão	O_2 vol	CO	Potência gerada	Vazão mássica de combustível
123,6°C	37°C	5,2%	30 ppm	356MW	130 t/h

Utilizando a ferramenta desenvolvida, foram calculadas as perdas parciais de calor, a energia disponível na fornalha e o rendimento térmico para as diferentes temperaturas dos gases de combustão. A vazão mássica de ar de combustão calculada foi de 391,04 kg/s, a vazão mássica dos gases secos de combustão foi de 399,42 kg/s e a razão ar/combustível foi de 10,83.

As perdas de calor parciais e o rendimento térmico foram calculados pelo método indireto e são apresentadas na Tabela 5. As perdas energéticas com as purgas e cinzas foram desconsideradas por exercerem pouca influência no rendimento total e não estarem disponíveis os valores da vazão mássica de água purgada e da temperatura das cinzas coletadas para o caso estudado. É importante separar as perdas de calor para ser possível realizar avaliações e identificar possíveis problemas na operação da caldeira, como no caso das perdas por combustão incompleta.

Tabela 5 – Rendimento térmico e perdas parciais de calor da caldeira

Perdas de calor e rendimento térmico	
Gases secos	4,19 %
Água formada na combustão	3,75 %
Umidade do combustível	1,55 %
Umidade do ar	0,11 %
Radiação	0,21 %
Combustão incompleta	0,01 %
Rendimento térmico	90,18 %

Pode-se observar que a perda de calor mais significativa é a perda de calor sensível com os gases secos de combustão, seguida da perda devido à água formada durante a combustão. A perda devido à combustão incompleta e a umidade do ar foram muito pequenas e poderiam ser negligenciadas sem comprometer o cálculo do rendimento. De acordo com o valor de referência publicadas por Odeh et al. (2015) de 83% para carvão betuminoso e coque, verifica-se que a caldeira apresenta um bom rendimento térmico, mesmo para temperaturas baixas do ar de combustão. Isso se deve ao fato de a temperatura final dos gases de combustão ser baixa, impactando na perda de calor sensível com os gases secos, que geralmente representa a maior parcela de perda de calor.

Com o objetivo de estudar a influência da temperatura dos gases de combustão no rendimento térmico, foram calculadas as perdas de calor parciais para um conjunto de temperaturas. Essas perdas estão apresentadas na Figura 4.

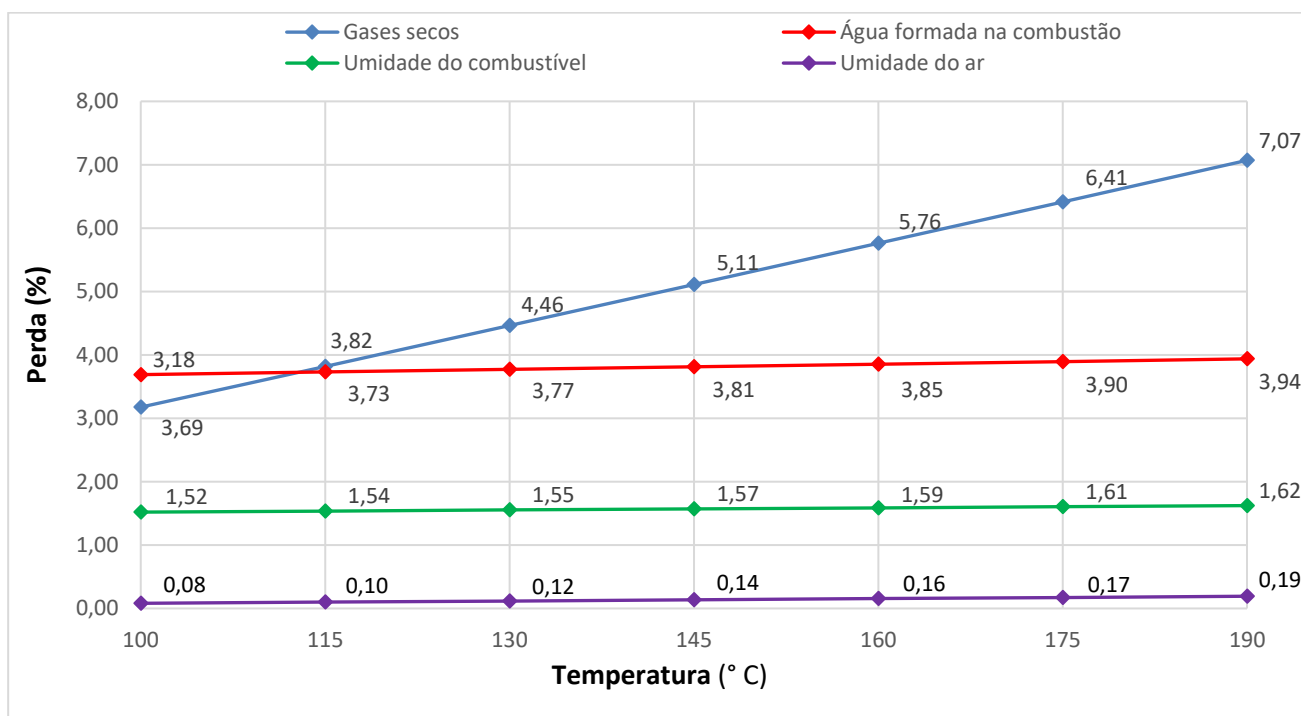


Figura 4 – Perdas parciais de calor em função da temperatura final dos gases de combustão.

Observa-se que a perda de calor mais influenciada pela variação de temperatura dos gases de combustão foi a perda de calor sensível com os gases secos. As variações das demais perdas foram proporcionalmente semelhantes. As perdas de calor por radiação e combustão incompleta mantiveram-se constantes. Isso devido a que a primeira delas é calculada através de uma correlação empírica que

depende apenas da potência gerada pela caldeira e a segunda delas depende apenas da quantidade de *CO* medida nos gases de combustão.

O rendimento térmico foi calculado para todas as temperaturas dos gases de combustão e se encontra apresentado na Figura 5. Na caldeira em questão, o rendimento teve um aumento médio de 0,73% a cada 15°C reduzidos na temperatura final dos gases de combustão na faixa de temperatura considerada. Esse valor é próximo a faixa de valores obtidos por Chao et al. (2017), de 0,8 a 1% a cada 10 a 15 °C reduzidos.

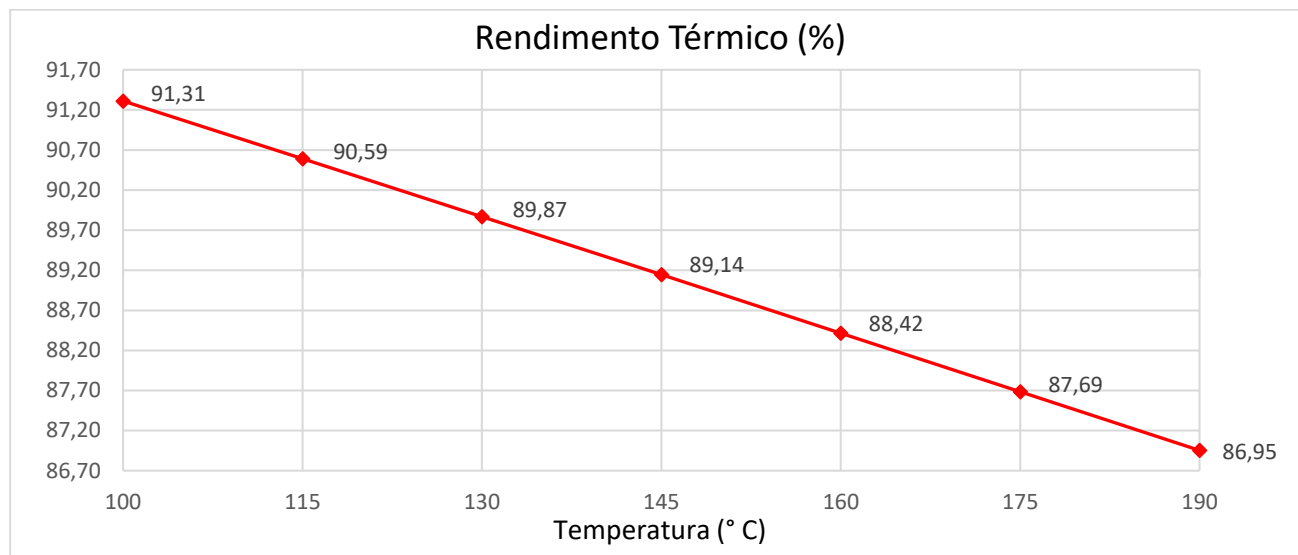


Figura 5 – Rendimento térmico da caldeira calculado pelo método indireto para as diferentes temperaturas dos gases de combustão.

5. CONCLUSÃO

O cálculo do rendimento térmico é um procedimento muito importante para avaliar o funcionamento de uma caldeira. Os resultados do trabalho dividem-se basicamente em duas partes: a primeira onde são calculados as perdas e o rendimento de uma caldeira cujo os dados foram obtidos em um trabalho encontrado na literatura e a segunda onde o programa desenvolvido é utilizado no cálculo do rendimento de uma caldeira alimentado com carvão para diferentes temperaturas do ar de combustão.

Na primeira parte, são comparados os resultados calculados pela ferramenta desenvolvida no presente trabalho com resultados de um estudo disponível na literatura. É possível observar que as perdas de calor e o rendimento calculado no presente trabalho são muito próximos daqueles obtidos pelo autor, sendo a perda por combustão incompleta a que apresentando a maior variação. As variações apresentadas se devem as diferentes metodologias utilizadas nos trabalhos em questão para seus cálculos.

Na caldeira estudado na segunda parte do trabalho, a maior perda de calor foi a perda de calor sensível com os gases secos, reforçado a importância de se explorar maneiras de reduzir a temperatura final dos gases de combustão. A segunda maior perda foi a perda de calor devido à água formada durante a combustão, ocasionada pela presença de hidrogênio no combustível. A perda de calor devido a umidade do combustível também foi significativa e uma alternativa para diminuí-la é a secagem do combustível, procedimento que já é muito adotado em caldeiras alimentadas com bagaço através da utilização dos próprios gases de combustão. A perda de calor por combustão incompleta foi muito pequena, representando cerca de 0,1% da perda total de energia. Isso significa que a caldeira não apresenta problemas no processo de combustão. Nesse trabalho, é avaliada somente a influência direta da temperatura final dos gases de combustão no rendimento térmico da caldeira, sem analisar sua

influência nos outros parâmetros também utilizados nesse cálculo, como a quantidade de O_2 e CO . Para um trabalho futuro é sugerido realizar um estudo dessa influência nos demais parâmetros da caldeira.

Uma melhoria a ser realizada em trabalhos futuros, é a implementação de correlações empíricas para estimar o calor específico das cinzas e do combustível, visto que no programa desenvolvido nesse trabalho são utilizados valores aproximados, que não levam em conta as composições químicas desses produtos. Uma outra mudança que poderia ser realizada, seria a possibilidade do programa acessar arquivos de dados para a realização dos cálculos automaticamente, facilitando a sua utilização com grandes volumes de dados de operação da caldeira e possibilitando o cálculo em diferentes períodos de funcionamento.

Como trabalho futuro é sugerido um estudo da influência da temperatura do ar de combustão nos diferentes parâmetros de operação sobre o rendimento da caldeira. Esse estudo irá possibilitar o desenvolvimento de estratégias que levem a aumentar o rendimento da caldeira.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. **Siderurgia brasileira a carvão vegetal**. 2.ed. São Paulo, 1975. 234p.

ANNARATONE, Donatello. **Steam generators: description and design**. Springer Science & Business Media, 2008.

BAZZO, E. **Geração de vapor**. 2 ed. Florianópolis: UFSC, 1995.

BEATÓN, P., LORA, E. **Pruebas de balance térmico en calderas para bagaço**. Departamento de Termoenergética, Facultad de Ingenieria Mecánica. I.S.P.J.A.M., Cuba, 1991.

BIZZO, W.A. **Apostila Geração, Distribuição e Utilização de vapor**. Unicamp, 2003.

BREEN, B. P. **Combustion in large boilers: design and operating effects on efficiency and emissions**. In: Symposium (International) on Combustion. Elsevier, 1977. p. 19-35.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. **A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels**. Fuel, v. 81, n. 8, p. 1051-1063, 2002.

CHAO, Luo et al. **The Effect Analysis of Thermal Efficiency and Optimal Design for Boiler System**. Energy Procedia, v. 105, p. 3045-3050, 2017.

JUNGA, Robert et al. **The assessment of the fuel additive impact on moving grate boiler efficiency**. Journal of the Energy Institute, 2018.

KOSTÚR, Karol; LACIAK, Marek; DURDAN, Milan. **Some influences of Underground Coal Gasification on the environment**. Sustainability, v. 10, n. 5, p. 1512, 2018.

KRISHNANUNNI, S. et al. **Evaluation of Heat Losses in Fire Tube Boiler**. 2012.

MCBRIDE, Bonnie J.; ZEHE, Michael J.; GORDON, Sanford. **NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species**. 2002.

NAGAR, V.; SONI, V. K.; KHARE, V. K. **Boiler efficiency improvement through analysis of losses**. Int. J. Sci. Res. Dev, v. 1, n. 3, p. 1-5, 2013.

ODEH, Naser et al. **Review of the Reference Values for High-Efficiency Cogeneration Final Report: Report for EC DG Energy**. 2015.

PARIKH, Jigisha; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. **A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels**. Fuel, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005.

RAYAPROLU, Kumar. Boilers: A practical reference. CRC press, 2012.

SILVA, J. de S. et al. **Princípios básicos de psicrometria. Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**, v. 2, p. 37-62, 2008.

SOSA ARNAO, J. H., NEBRA, S. **Second law applied on boilers fueled by sugar cane bagasse**. Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. 05 a 08 de dezembro de 2006b. Curitiba/PR, Brasil

SOSA ARNAO, Juan Harold. **Caldeiras aquatubulares de bagaço: estudo do sistema de recuperação de energia**. 2007

TEIR, Sebastian; KULLA, Antto. **Boiler Calculations**. Energy Engineering and Environmental Protection, p. 1-14, 2002.

NOMENCLATURA

R	Constante universal dos gases	[J/molK]
T	Temperatura	[°C]
T_{ar}	Temperatura do ar de combustão	[°C]
T_{ref}	Temperatura de referência de 298,15K	[K]
T_g	Temperatura dos gases de combustão que saem da chaminé	[°C]
T_e	Temperatura de entrada do combustível que entra na caldeira	[°C]
η	Rendimento térmico	[%]
q_p	Perda total de calor	[kJ/kg cb]
q_d	Energia disponível na fornalha	[kJ/kg cb]
q_{gs}	Perda de calor com os gases secos de combustão	[kJ/kg cb]
$q_{w,h}$	Perda de calor com a água formada na combustão	[kJ/kg cb]

$q_{w,cb}$	Perda de calor com a umidade do combustível	[kJ/kg cb]
$q_{w,ar}$	Perda de calor com a umidade do ar	[kJ/kg cb]
q_i	Perda de calor com a combustão incompeteta	[kJ/kg cb]
q_{pg}	Perda de calor com as purgas	[kJ/kg cb]
q_{cz}	Perda de calor com as cinzas	[kJ/kg cb]
L_r	Percentual de perda de calor devido à radiação em relação a energia disponível na fornalha	[%]
$\dot{m}_{CO_2}$	Vazão mássica de CO_2 nos gases de combustão	[kg/s]
$\dot{m}_{CO}$	Vazão mássica de CO nos gases de combustão	[kg/s]
$\dot{m}_{H_2O}$	Vazão mássica de H_2O nos gases de combustão	[kg/s]
$\dot{m}_{O_2}$	Vazão mássica de O_2 nos gases de combustão	[kg/s]
$\dot{m}_{N_2}$	Vazão mássica de N_2 nos gases de combustão	[kg/s]
$\dot{m}_{SO_2}$	Vazão mássica de SO_2 nos gases de combustão	[kg/s]
$\dot{m}_{gs}$	Vazão mássica de gases secos de combustão	[kg/s]
$\dot{m}_{ar,seco}$	Vazão mássica de ar seco de combustão	[kg/s]
$\dot{m}_{cb}$	Vazão mássica de combustível seco	[kg/s]
$\dot{m}_{w,cb}$	Vazão mássica de água presente no combustível	[kg/s]
$\dot{m}_w$	Vazão mássica de água presente no ar	[kg/s]
$\dot{m}_{pg}$	Vazão mássica de água purgada	[kg/s]
$\dot{m}_i$	Vazão mássica da espécie química i	[kg/s]
$R_{A/C}$	Razão mássica ar/combustível	[kg/kg]
$c_{p,cz}$	Calor específico das cinzas	[kJ/kgK]
$c_{p,ar}$	Calor específico do ar	[kJ/kgK]
$c_{p,cb}$	Calor específico do combustível	[kJ/kgK]
Δh_{ar}	Variação de entalpia sensível do ar no processo de T_{ref} para a temperatura de entrada do ar de combustão	[kJ/kg]

$\Delta h_{v,g}$	Variação de entalpia sensível do vapor de água no processo de T_{ref} para T_g	[kJ/kg]
Δh_{CO_2}	Variação de entalpia sensível do CO_2 no processo de T_{ref} para T_g	[kJ/kg]
Δh_{CO}	Variação de entalpia sensível do CO no processo de T_{ref} para T_g	[kJ/kg]
Δh_{O_2}	Variação de entalpia sensível do O_2 no processo de T_{ref} para T_g	[kJ/kg]
Δh_{N_2}	Variação de entalpia sensível do N_2 no processo de T_{ref} para T_g	[kJ/kg]
Δh_{SO_2}	Variação de entalpia sensível do SO_2 no processo de T_{ref} para T_g	[kJ/kg]
Δh_i	Variação de entalpia sensível da espécie química i no processo de T_{ref} para T_g	[kJ/kg]
$h_{l,s}$	Entalpia da água líquida saturada na pressão de trabalho da caldeira	[kJ/kg]
h_a	Entalpia da água de alimentação	[kJ/kg]
h_v	Entalpia do vapor produzido pela caldeira	[kJ/kg]
$h_{l,ref}$	Entalpia da água líquida na T_{ref}	[kJ/kg]
$h_{v,g}$	Entalpia do vapor de água na T_g	[kJ/kg]
$H(T)$	Entalpia padrão ou absoluta na temperatura T	[kJ/mol]
$\Delta H_s(T)$	Variação de entalpia sensível no processo de T_{ref} para T	[kJ/mol]
$\Delta H_f(T_{ref})$	Entalpia de formação na T_{ref}	[kJ/mol]
PCS	Poder calorífico superior do combustível	[kJ/kg]
PCI	Poder calorífico inferior do combustível	[kJ/kg]
w	Umidade absoluta do ar	[kg/kg ar seco]
UR	Umidade relativa do ar	[%]
P	Pressão do ar atmosférico	[kPa]
P_v	Pressão de vapor da água	[kPa]

P_{vs}	Pressão de vapor da água saturada	[kPa]
C	Teor de carbono no combustível seco	[%]
H	Teor de hidrogênio no combustível seco	[%]
O	Teor de oxigênio no combustível seco	[%]
N	Teor de nitrogênio no combustível seco	[%]
S	Teor de enxofre no combustível seco	[%]
A	Teor de cinzas no combustível seco	[%]
U_{cb}	Umidade do combustível	[%]
C_{cz}	Teor de carbono nas cinzas	[%]
n_C	Quantidade de mols de carbono no combustível seco	[mol]
n_H	Quantidade de mols de hidrogênio no combustível seco	[mol]
n_O	Quantidade de mols de oxigênio no combustível seco	[mol]
n_N	Quantidade de mols de nitrogênio no combustível seco	[mol]
n_S	Quantidade de mols de enxofre no combustível seco	[mol]

ANEXOS

Tabela A.1 – Coeficientes a_1, a_2, a_3 e a_4 do polinômio da NASA para cálculo da entalpia das espécies químicas envolvidas, na faixa de temperatura de 200K a 1000K.

	a_1	a_2	a_3	a_4
CO_2	4.943650540E+04	-6.264116010E+02	5.301725240E+00	2.503813816E-03
CO	1.489045326E+04	-2.922285939E+02	5.724527170E+00	-8.176235030E-03
H_2O, liq	1.326371304E+09	-2.448295388E+07	1.879428776E+05	-7.678995050E+02
H_2O, v	-3.947960830E+04	5.755731020E+02	9.317826530E-01	7.222712860E-03
O_2	-3.425563420E+04	4.847000970E+02	1.119010961E+00	4.293889240E-03
N_2	2.210371497E+04	-3.818461820E+02	6.082738360E+00	-8.530914410E-03
SO_2	-5.310842140E+04	9.090311670E+02	-2.356891244E+00	2.204449885E-02
Ar atmosférico	1.009950160E+04	-1.968275610E+02	5.009155110E+00	-5.761013730E-03

Tabela A.2 – Coeficientes a_5 , a_6 e a_7 e fator de integração b_1 do polinômio da NASA para cálculo da entalpia das espécies químicas envolvidas, na faixa de temperatura de 200K a 1000K.

	a_5	a_6	a_7	b_1
CO_2	-2.127308728E-07	-7.689988780E-10	2.849677801E-13	-4.528198460E+04
CO	1.456903469E-05	-1.087746302E-08	3.027941827E-12	-1.303131878E+04
H_2O, liq	1.761556813E+00	-2.151167128E-03	1.092570813E-06	1.101760476E+08
H_2O, v	-7.342557370E-06	4.955043490E-09	-1.336933246E-12	-3.303974310E+04
O_2	-6.836300520E-07	-2.023372700E-09	1.039040018E-12	-3.391454870E+03
N_2	1.384646189E-05	-9.625793620E-09	2.519705809E-12	7.108460860E+02
SO_2	-2.510781471E-05	1.446300484E-08	-3.369070940E-12	-4.113752080E+04
Ar atmosférico	1.066859930E-05	-7.940297970E-09	2.185231910E-12	-1.767967310E+02

Tabela A.3 – Entalpia de formação para as espécies químicas envolvidas, na temperatura de referência de 298,15K.

	CO_2	CO	H_2O, liq	H_2O, v	O_2	N_2	SO_2	Ar atmosférico
$\Delta H_f(T_{ref})$ (kJ/mol)	-393,510	-110,535	-285,830	-241,826	0	0	-296,810	-0,126