



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

FERNANDO FERNANDES NETO

***“MODELO DE TROCA HÍBRIDO (HSM) PARA UM VAZAMENTO
ACIDENTAL EM UMA TUBULAÇÃO DE CO₂ PRESSURIZADA”***

Campinas
2017

FERNANDO FERNANDES NETO

“MODELO DE TROCA HÍBRIDO (HSM) PARA UM VAZAMENTO ACIDENTAL EM UMA TUBULAÇÃO DE CO₂ PRESSURIZADA”

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. ARTUR ZAGHINI FRANCESCONI

Co-Orientador: Prof. Dr. SÁVIO SOUZA VENÂNCIO VIANNA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO FERNANDO FERNANDES NETO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ARTUR ZAGHINI FRANCESCONI

Campinas
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F391m Fernandes Neto, Fernando, 1989-
Modelo de troca híbrido (HSM) para um vazamento acidental em uma tubulação de CO₂ pressurizada / Fernando Fernandes Neto. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Artur Zaghini Francesconi.
Coorientador: Sávio Souza Venâncio Vianna.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Dióxido de carbono. 2. Equilíbrio. 3. Modelagem. I. Francesconi, Artur Zaghini, 1945-. II. Vianna, Sávio Souza Venâncio, 1975-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modelo de troca híbrido (HSM) para um vazamento acidental em uma tubulação de CO₂ pressurizada

Palavras-chave em inglês:

Carbon dioxide

Equilibrium

Modelling

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Artur Zaghini Francesconi [Orientador]

Reginaldo Guirardello

Rogério Gonçalves dos Santos

Data de defesa: 29-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Fernando Fernandes Neto e aprovada em 29 de março de 2017 pela banca examinadora constituída por:

Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi (orientador)

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Prof. Dr. Rogério Gonçalves dos Santos

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico este Mestrado unicamente aos meus pais, Alexandre Fernandes Neto e Nilza Marina Soares Novaes Fernandes. Não é de hoje a admiração que tenho por vocês. Todos os esforços que fizeram para eu chegar onde cheguei nunca sairá de minha memória. Não teria finalizado, muito menos iniciado essa pós-graduação se não fosse o auxílio incansável de ambos. Que fique registrado nesta página em branco o meu muitíssimo obrigado do fundo de meu coração. Farei o impossível para ajudar as pessoas que amo como vocês me ajudaram. Te amo pai, te amo mãe.

AGRADECIMENTOS

Não tão essenciais como minha família, mas com total influência sobre o alcance de meu resultado, gostaria de agradecer, imensamente:

A Artur Zaghini Francesconi e Savio S.V. Vianna por todo incentivo, compreensão e cumplicidade. Obrigado por todas as críticas, pois elas me fizeram alcançar resultados que jamais imaginei que poderia conquistar.

A Ivan Carlos Franco que me incentivou e me inspirou a continuar meus estudos após a faculdade.

Ao gerente setorial da Petrobras Transporte, Jorge Luiz Pascotto da Costa Filho, que sempre apoiou o meu mestrado e foi essencial para que este trabalho se completasse.

A todos os meus amigos que foram compreensivos e pacientes em uma fase em que a prioridade não era a vida social.

Por fim, a minha amiga e namorada, Giovanna Ferreira de Almeida, que esteve ao meu lado em momentos de dúvida e não mediu esforços para me ajudar quando precisei, sendo com uma palavra ou com uma atitude.

RESUMO

O CO₂ é transportado, normalmente, a altas pressões, elevando a chance de vazamentos acidentais. Além disso, os novos campos de óleo e gás no Brasil, localizados na região do pré-sal, apresentam grande teor de CO₂ associado ao gás, onde o CO₂ é separado e estocado para injeção nos poços produtivos. Aprofundando os estudos em relação à termodinâmica do dióxido de carbono e suas peculiaridades, identificam-se, nos modelos numéricos existentes para vazamento e dispersão de CO₂, pontos de melhoramento, devido a sua pressão no ponto triplo ser maior que a atmosférica. Nesse caso, situações de vazamento podem levar à formação de CO₂ sólido. Usando como base um modelo previamente proposto, fundamentado no HEM (*Homogenous Equilibrium Model*), o presente trabalho propõe um modelo fonte inovador, HSM (*Hybrid Switch Model*), contemplando a contribuição do sólido formado e os efeitos de não-equilíbrio e vibracionais da molécula de dióxido de carbono. Resultados preliminares, em comparação com dados experimentais, apontam para um modelo promissor.

Palavras chave: dióxido de carbono, equilíbrio, mudança de fase, vazamento, modelagem.

ABSTRACT

Normally, CO₂ is transported in high pressure pipelines, increasing the probability of accidental releases. Moreover, the new oil and gas fields in Brazil, settled in pre-salt region, present high concentration of CO₂ associated with gas, where CO₂ is separated and stored for injection in the oil wells. Increasing studies related to carbon dioxide thermodynamics and peculiarities, are identified, in the current numerical models for release and dispersion of carbon dioxide, possibilities of improvement, due to the fact that triple point pressure is higher than atmospheric pressure. In this case, it is possible the occurrence of solid CO₂. Using a model, previously proposed, based on HEM (*Homegenous Equilibrium Model*), the present work proposes an innovative source term, HSM (*Hybrid Switch Model*), including the solid contribution and vibration and non-equilibrium effects of the carbon dioxide molecule. Preliminary results, comparing to experimental data, indicate a promissory model.

Key words: carbon dioxide, equilibrium, changing of phase, release, modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama Pressão versus Temperatura do CO ₂	21
Figura 2: Processo geral de um vazamento de CO ₂	22
Figura 3: Formação do Banco de Gelo Seco	27
Figura 4: Etapas da expansão do dióxido de carbono	44
Figura 5: Comparação entre vazão mássica experimental, <i>m_{exp}</i> (BP e Shell), e vazão mássica calculada, <i>m_{PHAST}</i> e <i>m_{HSM}</i>	50
Figura 6: Comparação entre vazão mássica experimental, <i>m_{exp}</i> (BP e Shell), e vazão mássica calculada, <i>m_{PHAST}</i> e <i>m_{HSM}</i> para os casos 1, 2, 3, 5, 6 e 8.....	50
Figura 11: Comparação dos Termos <i>A1</i> (Equilibrium Flow) e <i>A2</i> (Frozen Flow) com o modelo HSM	51
Figura 12: Sensibilidade do fator " <i>f</i> " - Caso 3.....	52
Figura 13: Sensibilidade do fator " <i>f</i> " - Caso 1.....	53
Figura 14: Sensibilidade do fator " <i>f</i> " - Caso 2.....	53
Figura 15: Sensibilidade do fator " <i>f</i> " - Caso 4.....	54
Figura 16: Sensibilidade do fator " <i>f</i> " - Caso 5.....	54
Figura 17: Sensibilidade do fator " <i>f</i> " - Caso 6.....	55
Figura 18: Sensibilidade do fator " <i>f</i> " - Caso 7.....	55
Figura 19: Sensibilidade do fator " <i>f</i> " - Caso 8.....	56
Figura 20: Sensibilidade do Termo <i>A3</i> - Caso 3.....	58
Figura 21: Sensibilidade do Termo <i>A3</i> - Caso 2.....	58
Figura 22: Sensibilidade do Termo <i>A3</i> - Caso 1.....	59
Figura 23: Sensibilidade do Termo <i>A3</i> - Caso 4.....	59
Figura 24: Sensibilidade do Termo <i>A3</i> - Caso 5.....	60
Figura 25: Sensibilidade do Termo <i>A3</i> - Caso 6.....	60
Figura 26: Sensibilidade do Termo <i>A3</i> - Caso 7.....	61
Figura 27: Sensibilidade do Termo <i>A3</i> - Caso 8.....	61
Figura 28: Liberação de CO ₂ e dispersão da pluma ao longo do tempo modelada por CFD utilizando o modelo proposto (HSM) como dado de entrada.....	66
Figura 29: Concentração de CO ₂ em dois pontos de monitoramento para sensores a 1 metro do solo e 80 e 100 metros de distância do ponto de liberação.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Toxicidade do CO ₂ em função da concentração no ar e tempo de exposição	19
Tabela 2: Experimento da Shell e BP	30
Tabela 3: Energia interna, calor específico e razão de calores específicos em função do termo θ_{vib} θ_{res}	39
Tabela 4: Comparação entre vazão mássica experimental, m_{exp} (BP e Shell), e vazão mássica calculada, m_{PHAST} e m_{HSM}	49
Tabela 5: Resultados da temperatura de saída.....	64

LISTA DE SÍMBOLOS

A = área do furo;

C_p = calor específico a pressão constante;

C_v = calor específico a volume constante;

ζ = coeficiente crítico de vazamento;

d = diâmetro do furo;

D = diâmetro do duto;

e = energia específica;

f_w = fator de atrito de *Fanning*;

g = aceleração da gravidade;

H = entalpia;

h = entalpia específica;

λ = entalpia de vaporização;

L = comprimento do duto;

G = fluxo de massa;

\dot{m} = vazão mássica;

P = pressão;

q = calor;

R = constante universal dos gases;

R_g = constante individual do gás;

S = entropia;

t = tempo;

T = temperatura;

u = velocidade;

U = energia interna;

v = volume específico;

x = fração mássica de vapor;

\bar{x} = fração mássica de vapor nos efeitos de relaxamento;

z = distância a jusante;

ρ = massa específica;

μ = coeficiente de Joule-Thomson;

γ = razão entre calores específicos;

Subscritos/Sobrescritos

θ = estagnação;

atm = atmosférica;

e = saída;

eq = equilíbrio;

f = líquido;

fg = transição líquido-gás;

fr = frozen;

gas = gás;

in = entrada;

m = mistura;

out = saída;

res = residência;

sat = saturação;

tr = ponto triplo;

vib = vibracional;

* = condição sônica;

$molar$ = base molar

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	CO ₂ E A TECNOLOGIA CCS	16
1.2	DESAFIOS DA MODELAGEM DO VAZAMENTO DO CO ₂	17
1.3	OBJETIVO DO TRABALHO	18
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	18
2	O VAZAMENTO DE CO ₂	19
2.1	CARACTERÍSTICAS DO VAZAMENTO	19
2.1.1	Toxicidade do CO ₂	19
2.1.2	Termodinâmica do CO ₂	20
2.1.3	Etapas do vazamento	22
2.2	PRESSÃO E TEMPERATURA	23
2.3	A FORMAÇÃO DE CO ₂ SÓLIDO	25
2.4	DADOS EXPERIMENTAIS	28
3	MODELOS DE TERMO FONTE.....	31
3.1	MODELO DE EQUILÍBRIO HOMOGÊNEO (HEM).....	32
3.1.1	Modelo Fauske & Epstein – <i>Equilibrium Rate Model</i>	34
3.2	MODELO HOMOGÊNEO DE RELAXAMENTO (HRM)	36
3.2.1	Relaxamento Vibracional	37
3.2.2	Escoamento no equilíbrio e escoamento “frozen”	38
4	HYBRID SWITCH MODEL (HSM) – NOVO MODELO PARA O VAZAMENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO	40
4.1	MODELAGEM DA VAZÃO MÁSSICA	40
4.2	MODELAGEM DA VELOCIDADE	43
4.3	EQUAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE SAÍDA	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1	DETERMINAÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA ATRAVÉS DO MODELO HSM E COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	48
5.2	SENSIBILIDADE DO MODELO HSM.....	51
5.2.1	Sensibilidade dos termos de equilíbrio e “frozen” do modelo HSM.....	51
5.2.2	Sensibilidade do fator f	52

5.2.3	Sensibilidade do termo de contribuição de sólidos.....	57
5.2.4	Avaliação de Sensibilidade do Modelo	62
5.3	TEMPERATURA DE SAÍDA	63
5.4	APLICAÇÃO DO HSM NA DISPERSÃO DO CO ₂	64
6	CONCLUSÃO.....	67
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	APÊNDICE A	74
	APÊNDICE B.....	79

1. INTRODUÇÃO

1.1 CO₂ E A TECNOLOGIA CCS

O dióxido de carbono (CO₂) é uma substância que tem diversas aplicabilidades como carbonatação de bebidas, inertização de ambientes para manipulação de produtos inflamáveis, controle de pH em tratamento de água, entre outras. O setor de Petróleo e Gás, por exemplo, utiliza, há anos, o CO₂ na recuperação secundária em campos de petróleo. Além disso, o dióxido de carbono é produto da queima de combustíveis fósseis. Ao longo dos últimos anos, conferências sobre meio ambiente, como o Protocolo de Quioto, foram realizadas com o intuito de discutir os atuais níveis de emissão de CO₂ e os impactos nas mudanças climáticas, uma vez que o dióxido de carbono é um dos gases que provoca o efeito estufa (AIKEN e KEMP, 2012; HARPER, 2011).

Uma das principais causas das mudanças climáticas, a queima de combustíveis fósseis para gerar, por exemplo, energia elétrica, tem sido amplamente discutida. Usinas termoelétricas, por exemplo, consomem 8.000 t/dia de carvão produzindo até 30 mil t/dia de dióxido de carbono (HARPER, 2011). Em 2013, as emissões de gás carbônico aumentaram quase 2%, em relação a 2012, alcançando 36 bilhões de toneladas de CO₂. "Se a tendência atual se mantiver, as emissões mundiais de CO₂ subirão por volta de 20% ultrapassando 40 bilhões de toneladas até 2020", afirmou o diretor da IWR, Norbert Allnoch (AIKEN e KEMP, 2012).

Tendo em conta a crise ambiental, devido ao aumento dos níveis de emissão de CO₂ e a inviabilidade econômica e política de uma parada completa e imediata, a nível mundial, da queima de combustíveis fósseis, é necessário o desenvolvimento de uma tecnologia que permita o uso dessa fonte de energia. A ideia principal é manter a queima de combustíveis fósseis, sem aumento de emissões, enquanto as outras opções, como a energia eólica e energia solar, são desenvolvidas o suficiente para serem comercialmente viáveis (AIKEN e KEMP, 2012; WEBBER, 2011). Por isso, nos últimos anos, a tecnologia de captura, armazenamento e transporte de dióxido de carbono (CCS – Carbon, Capture and Storage), como meio de reduzir as emissões de CO₂ provenientes de grandes instalações industriais, tem atraído atenção considerável (MARTYNOV et al., 2014).

De acordo com a AIE (Agência Internacional de Energia), sabe-se que o CCS tem o potencial para contribuir em cerca de 20% na redução das emissões necessárias para controlar o

aquecimento global. Além disso, CCS permite o uso continuado de combustíveis fósseis, uma vez que não há qualquer emissão para a atmosfera. Portanto, a tecnologia de captura, armazenamento e transporte de CO₂ permite continuar a usar combustíveis fósseis, sem aumento na taxa de emissões, enquanto, outras tecnologias alternativas, como a solar e eólica, são desenvolvidas gradualmente, para serem comercialmente viáveis (AIKEN, 2012).

1.2 DESAFIOS DA MODELAGEM DO VAZAMENTO DO CO₂

A operação de plantas industriais a valores altos de pressão, sendo elas locais com a tecnologia CCS ou, no que tange o cenário nacional, os novos campos de produção de óleo e gás na região do pré-sal, apresentam um maior risco industrial tendo em vista a maior probabilidade de vazamentos acidentais. Fica claro, desta forma, a necessidade de aplicação de modelos capazes de reproduzir adequadamente as taxas de vazamento, assim como a dispersão da nuvem tóxica proveniente da perda de estanqueidade do processo (BROWN et al., 2013).

No entanto, a modelagem do vazamento de CO₂ é desafiadora, devido aos parâmetros complexos que regem o processo de vazamento. O seu comportamento de fases é tal, que o seu ponto triplo apresenta uma pressão de 5,0 bar a uma temperatura de -57°C. Como as pressões de operação, manuseio e estocagem do CO₂ são altas, no caso de vazamentos acidentais o processo de despressurização, inevitavelmente, passa pelo ponto triplo, levando a formação do equilíbrio sólido-líquido-vapor.

Devido ao comportamento termodinâmico peculiar do CO₂, vários grupos de pesquisa propuseram modelos fonte de vazamento que levassem em conta as especificidades do comportamento termofluidodinâmico ao longo do processo de despressurização.

Witlox et al. (2009), Witlox et al. (2011), Witlox et al. (2013), Hill et al. (2011), Harper (2011), Hulsbosch-Dam et.al (2011), Bendiksen et al. (1991), Oke et al. (2003), entre outros, adotaram uma abordagem considerando uma expansão homogênea em condições de equilíbrio. Nessa abordagem, denominada HEM (Homogeneous Equilibrium Model), considera-se que a velocidade, a temperatura e a pressão das fases são iguais. Essa abordagem tem sido empregada extensivamente na modelagem de vazamentos acidentais em vasos pressurizados (WAREING et al 2012, WITLOX et al 2008).

Harper (2011) e, mais recentemente Pham e Rusli (2016), chamaram a atenção para as limitações apresentadas pela abordagem HEM, identificando lacunas nas condições de equilíbrio previamente apresentadas por Leung (1994).

As deficiências apresentadas pela abordagem HEM levaram alguns pesquisadores a propor novas abordagens para modelagem do vazamento de CO₂ a alta pressão. Johnson et al. (2000), Benintendi (2014), Bilicki e Kestin (1990), por exemplo, utilizaram teoria quântica aplicada ao movimento molecular, metaestabilidade e modelagem entre dois limites, de equilíbrio e não equilíbrio, a fim de descrever com mais precisão o vazamento de dióxido de carbono.

1.3 OBJETIVO DO TRABALHO

Uma vez que não há um modelo totalmente confiável, que descreve corretamente o vazamento de dióxido de carbono em duto ou tanque, o objetivo do presente trabalho é propor uma modelagem híbrida, em que o modelo transita entre condições de equilíbrio e não-equilíbrio termodinâmico, levando em conta a formação de sólidos e sua contribuição para a fase gasosa. O modelo desenvolvido fornece a vazão mássica, velocidade e temperatura do vazamento. Comparações com dados experimentais são usados para validar o modelo para vazão mássica. A temperatura é estimada utilizando a velocidade do som encontrada através de um equacionamento com a vazão mássica calculada pelo modelo proposto. Resultados para dispersão do fluido usando CFD (Computational Fluid Dynamics) são apresentados, utilizando o modelo fonte desenvolvido.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 apresenta-se uma revisão geral sobre o assunto, citando estudos relacionados às características do vazamento (como toxicidade, termodinâmica do fluido e etapas importantes durante o vazamento), influência da pressão, temperatura, altura e diâmetro do orifício no vazamento, além da provável presença de gelo seco (CO₂ sólido), devido ao fato da pressão no seu ponto triplo ser superior à pressão atmosférica. Em seguida, no capítulo 3, apresentam-se os tipos de modelagens mais usadas e que serviram de base para o inovador modelo proposto. O capítulo 4 contém uma descrição detalhada do novo modelo, chamado HSM. Por fim, nos capítulos 5 e 6, apresentam-se os resultados e as conclusões obtidas.

2 O VAZAMENTO DE CO₂

Este capítulo faz um levantamento de estudos relacionados com a expansão de dióxido de carbono pressurizado, especialmente com a influência da pressão, temperatura, diâmetro do vazamento e formação de CO₂ sólido. Esses fatores são de suma importância para o desenvolvimento do novo modelo de descarga.

2.1 CARACTERÍSTICAS DO VAZAMENTO

2.1.1 Toxicidade do CO₂

Segundo Koorneef et al. (2010), vazamentos acidentais em locais com tecnologia de captura e transporte de dióxido de carbono são mais prováveis de acontecer devido a ruptura total ou furos no duto causados por corrosão, falha de equipamentos (válvulas, por exemplo), erros humanos ou fatores externos. Smith (2010) realizou um levantamento e concluiu que de 1990 a 2009, ocorreram 29 acidentes com dutos que operavam com dióxido de carbono nos Estados Unidos.

É verdade que o CO₂ é um componente do ar e é respirado todos os dias. Nessa situação, esse componente não é uma substância nociva. No entanto, em concentrações elevadas é letal. Caso ocorra um vazamento, provavelmente a consequência será grave, devido ao impacto toxicológico que a substância tem sobre o corpo, quando inalado. A inalação em concentrações elevadas de CO₂ pode aumentar a acidez do sangue e iniciar efeitos prejudiciais sobre o sistema nervoso, respiratório e cardiovascular. Os sintomas variam de dores de cabeça, aumento da frequência cardíaca e respiratória podendo levar a morte (HARPER, 2011). A tabela 1 apresenta índices de toxicidade do CO₂ em função da concentração e tempo de exposição.

Tabela 1: Toxicidade do CO₂ em função da concentração no ar e tempo de exposição

Tempo (min)	1-5% mortalidade		50% mortalidade	
	% CO ₂	ppm CO ₂	% CO ₂	ppm CO ₂
1	10,5	105000	14	140000
5	8,6	86000	11,5	115000
10	7,9	79000	10,5	105000
20	7,2	72000	9,6	96000
30	6,9	69000	9,2	92000
60	6,3	63000	8,4	84000

(HARPER, 2011)

2.1.2 Termodinâmica do CO₂

Propriedades físicas e químicas do CO₂, como densidade, temperatura e pressão de saturação líquido-vapor e sólido-vapor e viscosidade são importantes para compreensão do vazamento e posterior modelagem (HARPER, 2011):

- i. à temperatura e pressão atmosférica, o CO₂ tem uma viscosidade baixa e uma densidade cerca de 1,5 vezes a do ar (1,98 kg/m³). Portanto, no momento do vazamento, o fluido tende a se estabelecer próximo ao solo;
- ii. à pressão atmosférica e a uma temperatura de -78,51°C, a substância muda diretamente da fase sólida para a fase gasosa, por meio de sublimação;
- iii. a uma temperatura e pressão acima 31,04°C e 73,82 bar o CO₂ existe como um fluido supercrítico. Nessa condição, apresenta densidade de um líquido e uma viscosidade de um gás;

A figura 1 abaixo apresenta um diagrama pressão versus temperatura de CO₂ destacando as curvas de equilíbrio e estados de agregação em uma faixa ampla de pressão e temperatura. Como a pressão do ponto triplo é acima da pressão atmosférica (aproximadamente 5 bar), em um processo de expansão até a pressão atmosférica há a formação de CO₂ sólido.

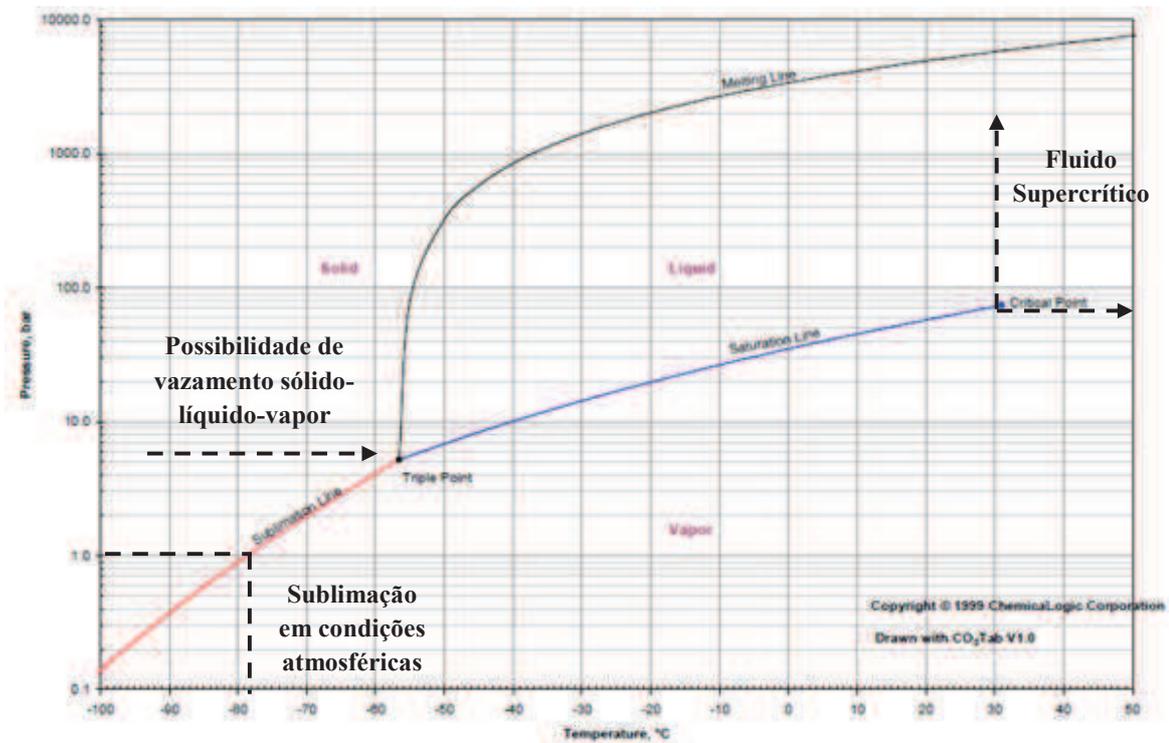


Figura 1: Diagrama Pressão versus Temperatura do CO₂
(SOFTWARE CHEMICALOGIC)

Normalmente, o CO₂ é transportado no estado líquido, a altas pressões e temperatura ambiente (WITLOX et al., 2009). Todavia, dependendo das condições iniciais, é possível que o CO₂ seja encontrado na fase gasosa ou, ainda, supercrítica. Hill (2011) apresentou as diferentes condições de estagnação, ou seja, diferentes condições iniciais para velocidade nula.

Para condições de estagnação na fase líquida ou “*dense phase*”, em que as condições iniciais se encontram acima da linha de equilíbrio líquido-vapor, a expansão vai incluir uma mudança de fase para a fase de vapor. Em seguida, o vazamento passará pelo ponto triplo e dióxido de carbono sólido começará a ser formado. Com um vazamento bifásico (vapor-sólido), o gelo seco sublimará até as condições atmosféricas a 1 bar e -78,5°C. Este será, sempre, o caso para as condições iniciais na fase líquida. Quando as condições iniciais são bem acima do ponto crítico (31,1°C), não se percebe nenhuma mudança de fase, e todo o vazamento ocorre no estado gasoso. No entanto, alguns vazamentos, inicialmente, na fase vapor, podem terminar no ponto de sublimação com uma mistura sólido-vapor (HILL et.al, 2011).

2.1.3 Etapas do vazamento

Quando se inicia o vazamento, há algumas etapas importantes, na saída e durante a dispersão, que precisam ser compreendidas para desenvolvimento do modelo fonte. A Figura 2 mostra uma visão geral das etapas do processo de expansão durante o vazamento.

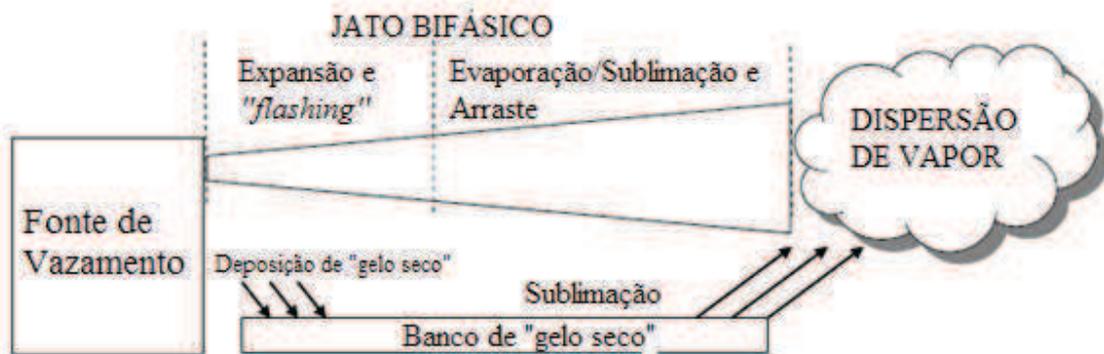


Figura 2: Processo geral de um vazamento de CO₂
(MOLAG & DAM, 2011)

Resumindo, é possível dividir o processo total em três partes (MOLAG & DAM, 2011):

i. Processo dentro do duto: antes de um vazamento acidental, o CO₂, no interior do duto, é encontrado, normalmente, como líquido, acima da pressão de saturação. É a chamada condição de estagnação. Quando a ruptura ocorre, a pressão de saída diminui. Uma onda de pressão é formada, despressurizando o resto do duto. Como resultado, um fluxo de duas fases ocorre no interior do duto. Quando a pressão, no interior do equipamento, equaliza com as condições atmosféricas, não há nenhuma diferença de pressão e o fluxo para. Como o CO₂ não existe como líquido em condições ambientes, CO₂ sólido é formado no interior do duto. Dependendo da fração de massa sólida, a presença de sólidos pode obstruir o fluxo e provocar um acidente mais grave.

ii. Expansão: como mencionado anteriormente, o CO₂, sob pressão, é transportado líquido no interior do duto. No momento da ruptura, simultaneamente com o processo no interior do equipamento descrito acima, o fluido irá expandir externamente. Imediatamente,

o líquido evapora formando um jato bifásico de líquido e vapor. Como a pressão diminui para além do ponto triplo, o líquido evapora totalmente, e um fluxo de duas fases, vapor e sólido, ocorre. À medida que o sólido se forma, existem duas possibilidades: a sublimação rápida ou a deposição de gelo seco.

iii. *Dispersão*: após a expansão para as condições atmosféricas, o ar ambiente é arrastado para o jato bifásico, devido a uma maior quantidade de movimento do CO₂. O jato de dióxido de carbono aumenta sua temperatura e as pequenas partículas sólidas que não sublimaram anteriormente provavelmente sublimarão. Por outro lado, devido à sublimação, ocorrerá um esfriamento no ar e a possibilidade do congelamento da água presente no ar. Depois que todas as partículas sólidas sublimarem, a temperatura da nuvem, como um todo, irá começar a aumentar.

2.2 PRESSÃO E TEMPERATURA

O comportamento do vazamento depende das condições iniciais do CO₂ no duto. De acordo com Witlox et al. (2011) e Witlox et. al. (2009) a pressão e temperatura de estagnação no momento do acidente tem efeitos opostos, quando os parâmetros analisados são fração mássica de dióxido de carbono sólido e fluxo mássico de vazamento. Assim, com o aumento da temperatura de estagnação, o fluxo mássico permanece aproximadamente constante para as temperaturas mais baixas (líquido) e diminui com o aumento da temperatura. Além disso, a fração mássica de sólido, após a expansão, diminui com o aumento da temperatura de estagnação, como mostrado por Hill et al. (2011), que para temperaturas de estagnação muito acima de 31,1°C não se percebe nenhuma mudança de fase, e todo o vazamento ocorre no estado gasoso. Portanto, a baixas temperaturas iniciais, há um resfriamento significativo da pluma de CO₂ devido à sublimação do gelo seco. Por outro lado, quando a pressão de estagnação é aumentada, o fluxo mássico e a fração de sólidos também aumentam. Portanto, se a fração de sólidos aumenta, ao se aumentar a pressão de estagnação, a quantidade de CO₂ que irá sublimar será maior e maior será o resfriamento da nuvem de dióxido de carbono formada.

Ahmad et al. (2013) mostrou em seus experimentos que no momento de um acidente, a pressão no interior de um vaso cai rapidamente até as condições de saturação líquido-vapor.

Todavia, o tempo em que se atinge tal condição é função do diâmetro do furo. Quanto menor o diâmetro, menor a queda de pressão e mais tempo se leva para a saturação ser atingida. Além disso, a pressão de saturação alcançada difere, também, em função do diâmetro do furo. Quanto maior o orifício de vazamento, mais rápido acontece a despressurização e menores pressões de saturação são atingidas. Assim como a pressão, o autor concluiu que a temperatura também apresenta comportamento variado conforme o diâmetro do furo. Quanto menor o diâmetro, maior será a temperatura a jusante do vazamento.

Hill et. al (2011), por sua vez, focou parte de seus estudos na influência do tamanho da partícula na temperatura. Conclui-se que partículas maiores tendem a gerar regiões mais frias dentro da pluma. Todavia, segundo o autor, apesar dessa evidência, o tamanho do dióxido de carbono sólido não parece ser uma variável tão sensível à temperatura, não precisando ser levada em conta na futura modelagem.

Hill et al. (2011) e Harper (2011) chegaram a conclusões semelhantes no que se diz respeito a distância de vazamento. Vazamentos, a menores temperaturas, apresentam dispersões em que a distância cuja concentração se torna prejudicial é maior. Ou seja, vazamentos em que as condições de estagnação se encontram no estado líquido a temperaturas abaixo do ponto crítico, apresentam um risco maior quando comparadas a vazamentos sem mudança de fase, por exemplo.

Portanto, as principais influências da pressão e temperatura para o vazamento de dióxido de carbono, são:

- i. A condição de estagnação influencia diretamente no comportamento do vazamento de CO₂;
- ii. Quanto menor a temperatura de estagnação, maior a vazão mássica CO₂ no vazamento;
- iii. Quanto menor a temperatura de estagnação, maior a fração mássica de dióxido de carbono sólido formado;
- iv. Quanto menor a temperatura de estagnação, maior o resfriamento da pluma devido a sublimação;
- v. Quanto menor a temperatura de estagnação, mais prejudicial é o vazamento;
- vi. O tamanho da partícula de CO₂ não influencia significativamente a temperatura da pluma;
- vii. Quanto maior a pressão de estagnação, maior a vazão mássica CO₂ no vazamento;
- viii. Quanto maior a pressão de estagnação, maior a fração mássica de gelo seco;
- ix. Quanto menor o diâmetro, menor a queda de pressão e mais tempo se leva para a saturação ser atingida;
- x. Quanto maior o orifício de vazamento, mais rápido acontece a depressurização e menores pressões de saturação são atingidas;
- xi. Quanto menor o diâmetro, maior será a temperatura a jusante do vazamento.

2.3 A FORMAÇÃO DE CO₂ SÓLIDO

O tamanho da partícula de CO₂ sólido, bem como o fluxo mássico e a fração mássica sólida, está relacionada, como previamente comentado, com as condições de estagnação. Considerando-se que, em um vazamento de um tanque ou tubulação, as perdas por fricção podem ser desprezadas, pode-se inferir que a queda de pressão é convertida totalmente em energia cinética (AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, 2000). Segundo três estudos coordenados por Witlox (WITLOX et al., 2014; WITLOX et al., 2011; WITLOX et. al, 2009), quanto maior a pressão e menor o diâmetro do orifício de vazamento, menor a probabilidade de ocorrer deposição de dióxido de carbono sólido. Primeiramente, quanto maior a pressão de estagnação, maior a queda de pressão, e, conseqüentemente, maior a energia cinética. Isto é, quanto maior a energia cinética, maior a velocidade e as tensões de superfície também aumentam, resultando na quebra da partícula sólida.

Portanto, a sublimação ocorrerá mais rapidamente e a deposição de sólido é improvável de ocorrer. A mesma idéia pode ser seguida para o tamanho do orifício de vazamento. Quanto menor o diâmetro do orifício, maior será a velocidade, maior será a tensão na superfície e menor será a partícula formada, reduzindo a possibilidade de deposição de sólido. Em estudos de sensibilidade sobre a influência do diâmetro do orifício e deposição de sólidos, Witlox (2011) testou uma grande variedade de diâmetros e verificou que, ao aumentar o tamanho do orifício, a quantidade de sólido permanecia constante. Conclui-se que o diâmetro do orifício influencia, diretamente, a formação ou não de gelo seco depositado.

Como comentado em 2.2, pode-se inferir através do experimento realizado por Ahmad et al. (2013) que a possibilidade de deposição de sólido é remota. Viu-se que para diâmetros pequenos, o tempo para se atingir a saturação líquido-vapor é maior. Consequentemente, se leva mais tempo para se alcançar o ponto triplo e iniciar a formação de dióxido de carbono sólido. Da mesma forma, quanto maior o orifício de vazamento, mais rápido acontece a despressurização e menores pressões de saturação são atingidas. Além disso, orifícios menores apresentam temperaturas maiores a jusante do furo, levando a uma sublimação mais rápida das partículas sólidas. Portanto, ratifica-se o mencionado por Witlox et al. (2009, 2011 e 2014) que quanto maior o diâmetro do orifício, maior a probabilidade de ocorrer deposição de gelo seco, uma vez que atingi-se pressões baixas de saturação mais rapidamente e temperaturas mais baixas a jusante do vazamento.

Liu et al. (2010) e Toesse et al. (2013) estudaram a formação de gelo seco expandindo dióxido de carbono líquido a alta pressão. Inicialmente, quando a expansão ocorria do cilindro pressurizado para o ar ambiente, nenhuma partícula sólida foi observada. Todavia, quando uma tubulação foi conectada ao orifício de vazamento a fim de se evitar o contato do fluido com o ambiente, observou-se a formação de gelo seco dentro da tubulação. Conclui-se que devido a troca de calor com o ambiente (25°C), as partículas sólidas sublimaram rapidamente. Em 2012, Liu et al. conduziram vazamentos experimentais de CO₂ líquido com o intuito de avaliar a influência do diâmetro na formação de gelo seco. Percebeu-se que quanto menor o diâmetro do vazamento, mais rápido ocorre a sublimação. Isso ocorre devido a menor vazão mássica e, consequentemente, aumento mais rápido da temperatura do jato devido a troca de calor com o ambiente. Portanto, além do exposto por Witlox et al. (2009, 2011 e 2014) e Ahmad et al. (2013), quanto menor o diâmetro

e maior a temperatura ambiente, menor a probabilidade de se ocorrer deposição de dióxido de carbono sólido.

Em dois experimentos realizados pela DNV, em associação com a BP (2006) e Shell (2010), constatou-se que a deposição de sólido é realmente difícil de ocorrer. Em um total de trinta experimentos, com uma variedade de condições (tabela 2), apenas em um experimento (caso 5 - experimento BP da tabela 4), observou-se a deposição de gelo seco (figura 3). Além disso, essa deposição de sólido ocorreu no caso do maior diâmetro testado (1"), que corrobora a explicação anteriormente apresentada (WITLOX et al., 2014). Ahmad et al. (2015) apresentou um experimento realizado com um duto enterrado contendo dióxido de carbono e, em seu vazamento, também não foi observado nenhum acúmulo de CO₂ sólido.



Figura 3: Formação do Banco de Gelo Seco (HOLT, 2012)

Hulsbosch-Dam et. al (2011), analisaram a influência da fração mássica e tamanho de partícula de dióxido de carbono sólido, o qual também é função das condições de estagnação, na deposição de gelo seco e dispersão da pluma. Como apresentado no item 2.2, dependendo das condições de estagnação, o vazamento pode apresentar diferentes frações mássicas no decorrer da expansão. Quanto maior a fração mássica, maior a possibilidade de deposição de sólido e posterior sublimação para a nuvem aumentando a concentração de CO₂ na mesma. No entanto, quando a fração mássica não é tão elevada, esse aumento não é visto. Além disso, para as partículas que têm

um tamanho grande (acima de 250 μm), o comportamento é diferente, em comparação com as partículas menores. Quando o sólido tem um tamanho grande, o mesmo se deposita no solo, sublimando instantaneamente. Isto também leva a um aumento posterior na concentração da pluma. Todavia, para partículas menores, a sublimação ocorre antes das partículas atingirem o solo e nenhum aumento é constatado.

Outro fato que influencia uma suposta deposição de CO_2 sólido é a altura do lançamento. Quanto menor for a distância entre o orifício de vazamento e o solo, menos tempo a partícula tem para sublimar, uma vez que está mais perto no chão, e a deposição de sólidos é mais provável de ocorrer (WITLOX et al,2011;. WITLOX, HARPER, &OKE, 2009).

Portanto, pode-se concluir que os fatores que levam a deposição de sólidos são:

- i. quanto maior for a fração mássica de dióxido de carbono sólido, maior a probabilidade de ocorrer deposição de CO_2 sólido;
- ii. quanto maior for o tamanho da partícula, maior a probabilidade de ocorrer deposição de CO_2 , pois será mais difícil de ocorrer a sublimação total do sólido;
- iii. quanto maior o diâmetro do orifício de vazamento, maior a probabilidade de ocorrer deposição de CO_2 sólido (quanto maior o diâmetro, menor a velocidade, menor a tensão sob a partícula e menor será a quebra da partícula sólida);
- iv. quanto menor a pressão de estagnação, maior a probabilidade de ocorrer deposição de CO_2 sólido (quanto menor a pressão, menor a velocidade, menor a tensão sob a partícula e menor será a quebra da partícula sólida);
- v. quanto menor for a distância entre o orifício de vazamento e o solo, maior a probabilidade de ocorrer deposição de CO_2 sólido, pois a partícula terá menos tempo para sublimar;
- vi. Quanto maior for a temperatura ambiente, menor a probabilidade de se ocorrer formação de gelo seco.

2.4 DADOS EXPERIMENTAIS

A validação do modelo fonte com dados experimentais é importante, uma vez que o vazamento de CO_2 não é completamente compreendido, devido às dificuldades no entendimento da termodinâmica envolvida.

Alguns experimentos foram desenvolvidos levando em consideração diversas situações. Estudos como COSHER Joint Industry e COOLTRANS, por exemplo, foram desenvolvidos para estudar vazamento de CO₂ puro em dutos enterrados. Como resultado, percebeu-se que além de se confirmar a queda na temperatura e pressão ao longo do duto, viu-se que a menor velocidade do vazamento encontrada foi no fundo do duto (posição 6 horas), ou seja, a velocidade variou conforme posição do orifício de vazamento no mesmo (AHMAD et. al., 2015; ALLASON et al., 2012). Xie et al. (2014) realizou testes com CO₂ no estado supercrítico e ratificou que o comportamento do vazamento está diretamente ligado as condições de estagnação e, a rápida queda de pressão, ocorre com mais ênfase em vazamentos no estado supercrítico. Já outros autores, como Clausen et. al. (2012), Cosham et al. (2012), Botros et al. (2013) e Drescher et al. (2014) realizaram experimentos para verificar a influencia de impurezas, como H₂S, CH₄ e N₂, no vazamento de CO₂.

Todavia, para validação do modelo proposto neste trabalho, escolheu-se experimentos em regime permanente, com dióxido de carbono puro e em estado inicial líquido. Os experimentos utilizados foram desenvolvido pela DNV em parceria com BP e Shell. Segundo Witlox et. al (2013) e Holt (2012), ambos os experimentos foram realizados em Spadeadam, localizado no norte da Inglaterra em 2006 (teste BP) e 2010 (teste Shell). Um conjunto de trinta experimentos (onze BP e dezenove Shell) foram realizados com CO₂ no estado líquido ou supercrítico. As pressões de estagnação variaram entre 80-160 bar, enquanto as temperaturas ficaram entre 0-147°C, em três diferentes orifícios de vazamento com ¼", ½" e 1" de diâmetro. A Tabela 2 mostra os testes utilizados para comparação/validação do novo modelo a ser apresentado. A temperatura ambiente média foi de 10°C e o tanque onde o CO₂ foi armazenado possuía um volume de 6,8 m³.

Alguns experimentos foram efetuados com adição de N₂ para manter a pressão dentro do recipiente no momento do vazamento do CO₂, ou seja, a atmosfera de N₂ foi implementada para estabelecer um vazamento em regime permanente. À medida que o CO₂ era liberado, injetava-se N₂ para dentro do vaso, mantendo-se a pressão de estagnação constante e assegurando-se que o CO₂ se mantinha como líquido, durante o processo. A maioria dos experimentos foi desenvolvida em regime permanente.

Tabela 2: Experimento da Shell e BP

<i>BP TESTE</i>					
TESTE	P (bar)	T (°C)	TIPO DO VAZAMENTO	ORIENTAÇÃO DO VAZAMENTO	DIÂMETRO DO ORIFÍCIO
					(polegada)
1	103,4	5	ESTACIONÁRIO	HORIZONTAL	½
2	155,4	7,8	ESTACIONÁRIO	HORIZONTAL	½
3	132,1	10,9	ESTACIONÁRIO	HORIZONTAL	½
4	156,9	9,9	ESTACIONÁRIO	HORIZONTAL	1
5	156,7	9,5	ESTACIONÁRIO	HORIZONTAL	¼
<i>SHELL TESTE</i>					
TESTE	P (bar)	T (°C)	TIPO DO VAZAMENTO	ORIENTAÇÃO DO VAZAMENTO	DIÂMETRO DO ORIFÍCIO
					(polegada)
6	147,3	9,8	ESTACIONÁRIO	HORIZONTAL	½
7	148,8	17,8	ESTACIONÁRIO	HORIZONTAL	1
8	81,9	AMBIENTE	ESTACIONÁRIO	HORIZONTAL	½

(Holt, 2012)

Witlox et al. (2013) conseguiu boa concordância ao comparar os resultados do experimento com os modelos da DNV. O mesmo será feito para verificar o desempenho do modelo proposto neste trabalho.

3 MODELOS DE TERMO FONTE

De acordo com Pham e Rusli (2016), há uma grande variedade de modelos e simuladores comerciais disponíveis seguindo as teorias HEM (Homogeneous Equilibrium Model) ou HRM (Homogeneous Relaxation Model). Para o HEM, por exemplo, Morrow et al. (1983) e Bendiksen et al. (1991) desenvolveram modelos chamados LPG MORROW e OLGA, respectivamente, que prevêem um vazamento bifásico a partir da teoria HEM. Também utilizando a mesma teoria, Oke et al. (2003) apresentou uma robusta simulação numérica para vazamentos bifásico implementando a equação de estado Peng-Robinson. Webber (2011), modelou o vazamento de dióxido de carbono em três regiões: (i) região acima do ponto triplo; (ii) quando a pressão no vazamento alcança o ponto triplo e (iii) região abaixo do ponto triplo. Dixon e Gant (2012) utilizaram o modelo de Bernoulli e, comparando com experimentos realizados pela DNV em parceria com a Shell, concluíram que o modelo de Bernoulli superestima a vazão mássica de vazamento experimental. Já na teoria HRM, Johnson et al. (2000) empregaram uma condição de relaxação das condições de equilíbrio, levando em conta a teoria quântica aplicada ao movimento molecular. Essa nova abordagem, denominada HRM (Homogeneous Relaxation Model), trata, essencialmente, da termodinâmica de não equilíbrio do dióxido de carbono. Nessa linha, Benintendi (2014) adota a abordagem de não equilíbrio do CO₂ durante o processo de expansão. O modelo proposto é baseado na abordagem HRM, levando em conta as singularidades das mudanças de fase vapor-líquido e líquido-sólido. Já Bilicki e Kestin (1990) propõem que o fluxo de vazamento, levando em consideração a hipótese de não equilíbrio, se encontra entre dois limites de escoamento chamados de Equilíbrio e “Frozen”. Autores como Brown et al. (2013), Brown et al. (2014), Woolley et al. (2014), Munkejord et al. (2010), Munkejord e Hammer (2015), focaram seus estudos no desenvolvimento de modelos bifásicos de não-equilíbrio em regime transiente para vazamentos de CO₂ puro ou misturado com H₂S e N₂, por exemplo. No geral, aplicou-se nesses trabalhos modelos previamente desenvolvidos por Downar-Zapolski et al. (1996), Stewart e Wendroff (1984) e Drew (1983). De acordo com revisão feita por Pham e Rusli (2016), modelos HRM apresentam, de modo geral, melhores resultados para estimativa de vazão mássica e temperatura em vazamentos de CO₂ quando comparado aos modelos HEM.

3.1 MODELO DE EQUILÍBRIO HOMOGÊNEO (HEM)

A fim de facilitar a abordagem do equacionamento matemático da taxa de descarga em um vazamento acidental, alguns autores propuseram modelos com base no modelo de equilíbrio homogêneo (HEM – Homogeneous Equilibrium Model). Esse modelo assume as hipóteses do equilíbrio térmico e mecânico, isto é, todas as fases presentes no momento da ruptura estão na mesma velocidade, temperatura e pressão (WEBBER, 2011; MARTYNOV et. al, 2013; BENINTENDI, 2014).

Descreve-se a expansão do fluido na saída de um duto ou tanque, na região onde a velocidade do fluido alcança a velocidade do som, ou seja, região em que o número de Mach é igual a 1. Seguindo as suposições do HEM, o fluxo pode ser representado pelas três equações básicas de conservação de massa, quantidade de movimento e energia todas representadas em apenas uma dimensão (SANDLER, 2006; WEBBER, 2011; MARTYNOV et al., 2013; BROWN et al., 2013):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial \rho u^2}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial z} = - \frac{2f_w \rho u^2}{D} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho u \left[h + \frac{u^2}{2} \right] \right)}{\partial z} = - \frac{2f_w \rho u^3}{D} \quad (3.3)$$

Em que z , t , h , ρ , P , u , D e f_w são, respectivamente, distância a jusante, tempo, entalpia específica, densidade, pressão, velocidade, diâmetro do duto e fator de atrito (Fanning). A incógnita e pode ser definida como energia específica do sistema que é a somatória da energia interna, energia cinética e energia potencial.

O modelo desenvolvido, como será visto em capítulos a seguir, calcula o termo fonte no regime permanente. Além disso, uma suposição usual é a de calcular o fluxo máximo possível, pressupondo que o atrito no orifício, representado pelo fator de *Fanning* nas equações 3.2 e 3.3 poder ser negligenciado ($f_w = 0$), ou seja, a energia liberada pela queda de pressão é convertida, na

totalidade, em energia cinética (BROWN et al., 2013). Logo, as equações 3.1, 3.2 e 3.3 podem ser reescritas como:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0 \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \rho u^2}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial \left(\rho u \left[h + \frac{u^2}{2} \right] \right)}{\partial z} = 0 \quad (3.6)$$

Como $\rho u = G$, ou seja, igual a vazão mássica por unidade de área (fluxo de massa), integrando as equações 3.4, 3.5 e 3.6 tem-se:

A partir de 3.4, tem-se a equação de conservação de massa:

$$\Delta G = 0 \quad (3.7)$$

A partir de 3.5, tem-se:

$$d\rho u^2 = -dP$$

Como $\rho u = G$, tem-se:

$$d \left(\frac{\rho G^2}{\rho^2} \right) = -dP$$

Em regime permanente, de acordo com equação 3.7, a vazão mássica por unidade de área (G) é constante:

$$G^2 d \left(\frac{1}{\rho} \right) = -dP$$

Como $v = 1/\rho$, tem-se:

$$G = \left(-\frac{dv}{dP} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

A partir de 3.6, tem-se:

$$\left(\rho u h + \rho u \frac{u^2}{2}\right)_e - \left(\rho u h + \rho u \frac{u^2}{2}\right)_0 = 0$$

Como $\rho u = G$, e assumindo que velocidade na estagnação é nula, tem-se:

$$G \frac{G^2}{2\rho^2} = G\Delta h$$

$$\frac{G^2}{\rho^2} = 2\Delta h$$

$$G^2 = 2\rho^2 \Delta h$$

Como $v = 1/\rho$, tem-se:

$$G^2 = \frac{2\Delta h}{v^2}$$

$$G = \frac{\sqrt{2\Delta h}}{v}$$

$$G = \frac{(2[h_0 - h_e])^{1/2}}{v} \quad (3.9)$$

Em que h_0 e h_e são, respectivamente, entalpia na estagnação e entalpia na saída do jato e v é o volume específico.

3.1.1 Modelo Fauske & Epstein – *Equilibrium Rate Model*

Fauske e Epstein (1988) propuseram um modelo de equilíbrio, assumindo equilíbrio homogêneo (HEM). Além disso, utilizaram a suposição mais usual para modelos de equilíbrio homogêneo em que se assume uma expansão a entropia constante. De acordo com Sandler (2006), a variação de entropia de um sistema pode ser escrita como a soma de uma parcela correspondente à troca de entropia com as vizinhanças e de uma parcela correspondente à geração de entropia. Uma vez que se negligencia o atrito do fluido ($dS_{\text{geração}} = 0$) e se considera uma expansão adiabática ($dS_{\text{troca}} = 0$), a suposição de expansão isentrópica é provada pela equação abaixo.

$$dS = dS_{\text{troca}} + dS_{\text{geração}} \quad (3.10)$$

De acordo com o American Institute of Chemical Engineers (2000), a especificação do ponto de início e fim do vazamento e o caminho termodinâmico utilizado para descrever a expansão são absolutamente importantes para o desenvolvimento do modelo. Normalmente, os autores assumem uma expansão com temperatura ou com entalpia ou com entropia constante. Na verdade, algumas publicações, como American Institute of Chemical Engineers (2000), afirmam que, para um líquido, inicialmente em repouso, que é acelerado durante o vazamento, utiliza-se, normalmente, uma expansão isentrópica. Se, no entanto, o ponto analisado é, por exemplo, um líquido parado, como o caso de uma poça, utiliza-se uma expansão isentálpica.

No entanto, de acordo com o Hill et. al (2011), as diferentes formas de expansão (isentálpica, isentrópica e isotérmica) produzem uma diferença relativamente pequena na vazão mássica quando, principalmente, se assume condições de saturação (aqui considera-se que o vazamento atinge a região líquido-vapor quase que instantaneamente) dentro do tubo, perto do ponto de saída. Portanto, a suposição de expansão isentrópica parece ser apropriada.

A equação chamada “*Equilibrium Rate Model*” é desenvolvida partindo da equação 3.8. Define-se o volume específico v como:

$$v = v_f + x v_{fg} \quad (3.11)$$

Em que v_{fg} é o volume específico na mudança de fase de líquido para vapor, v_f é o volume específico do líquido e x é a fração de vapor.

Fauske e Epstein (1988) supõe que o termo v_f é baixo devido a superioridade da fase vapor e pode ser negligenciado e, portanto, a mudança no volume específico em função da pressão pode ser aproximada por:

$$\frac{dv}{dP} \approx v_{fg} \frac{dx}{dP} \quad (3.12)$$

Seguindo o mesmo raciocínio da equação 3.11, tem-se para a entalpia:

$$x = \frac{h - h_f}{h_{fg}} \quad (3.13)$$

Portanto, a equação 3.12 pode ser reescrita como:

$$\frac{dv}{dP} \approx v_{fg} \frac{dx}{dP} \approx \frac{v_{fg}}{h_{fg}} \frac{dh}{dP} \quad (3.14)$$

Por outro lado,

$$dh = C_p dT \quad (3.15)$$

Substituindo a equação 3.15 em 3.14, tem-se:

$$\frac{dv}{dP} \approx v_{fg} \frac{dx}{dP} \approx \frac{v_{fg}}{h_{fg}} \frac{dh}{dP} \approx \frac{C_p v_{fg}}{h_{fg}} \frac{dT}{dP} \quad (3.16)$$

Sabe-se que a equação de Clausius-Clapeyron, é representada por:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}} \quad (3.17)$$

Logo, substituindo a equação 3.17 em 3.16 tem-se:

$$\frac{dv}{dP} \approx v_{fg} \frac{dx}{dP} \approx \frac{v_{fg}}{h_{fg}} \frac{dh}{dP} \approx \frac{C_p v_{fg}}{h_{fg}} \frac{dT}{dP} \approx T C_p \frac{v_{fg}^2}{h_{fg}^2} \quad (3.18)$$

Portanto, substituindo-se na equação 3.8 com o último termo da equação 3.18, o modelo de Fauske, “*Equilibrium Rate Model*”, ou seja, Modelo de Taxa de Equilíbrio, é descrito como:

$$G = \frac{h_{fg}}{v_{fg}} \left(\frac{1}{C_{p0} T_0} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

Ou, utilizando a equação 3.17:

$$G = \frac{dP}{dT} \left(\frac{T_0}{C_{p0}} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

Em que o subscrito θ indica o estado inicial de estagnação.

3.2 MODELO HOMOGÊNIO DE RELAXAMENTO (HRM)

Apesar do fato de alguns autores, como Webber (2011) e Martynov et al. (2013), afirmarem que a análise de vazamento, baseado nas premissas do HEM, é consistente, devido à

evidência experimental com propano (experimento “*Isle of Grain*”), sabe-se que esse modelo tem limitações quando se trata do dióxido de carbono (BENINTENDI R., 2014). Em geral, a hipótese de equilíbrio térmico e mecânico entre as fases produz resultados razoavelmente bons, quando o vazamento ocorre com a ruptura total do duto. No entanto, quando aplicado em diâmetros de orifícios menores em uma expansão líquido-vapor, os resultados parecem ser menos precisos (MARTYNOV et al., 2014). Portanto, Bilicki e Kentin (1990) propuseram um modelo (HRM – Homogeneous Relaxation Model), que manteve o pressuposto de equilíbrio mecânico, enquanto que mudanças na temperatura são controladas por efeitos de não-equilíbrio entre as fases líquida e de vapor e pela metastabilidade de líquido antes da evaporação.

O HRM propõe uma quarta equação, segundo Bilicki e Kentin (1990), além das três equações de conservação básicas apresentada anteriormente (eq. 3.1, 3.2 e 3.3).

$$\frac{\partial x}{\partial t} + u \frac{\partial x}{\partial z} = - \frac{(x_{eq} - \bar{x})}{\theta} \quad (3.21)$$

Em que θ , x_{eq} e \bar{x} são, respectivamente, tempo de relaxamento, fração mássica de vapor e fração mássica de vapor nos efeitos de não-equilíbrio.

O tempo de relaxamento é o tempo necessário que o sistema molecular leva, após as fortes alterações no nível de energia molecular devido à expansão, para voltar ao equilíbrio (BENINTENDI R., 2014; KRUGER & VINCENTI, 1965).

3.2.1 Relaxamento Vibracional

Johnson et.al (2000) afirma que entre os três modos básicos de movimento de uma molécula, isto é, translação, rotação e vibração, o último é o mais importante para os efeitos de não-equilíbrio. O tempo de relaxamento vibracional é o tempo necessário para um sistema termodinâmico redistribuir sua energia de vibração, quando submetido a um novo ambiente termodinâmico (KRUGER e VINCENTI, 1965).

De acordo com Benintendi (2014) e Johnson et.al (2000), quando o fluido está em equilíbrio, a energia interna é apenas função de temperatura ($U=U(T)$), considerando as condições ideais. Quando o fluido é acelerado através de um bocal, energia vibracional desvia o fluxo para

longe do comportamento de equilíbrio. Portanto, quando ocorrem efeitos de não-equilíbrio, a energia interna torna-se uma função também da energia vibracional, $U=U(T, U_{\text{vibrational}})$.

Para encontrar o valor de energia interna vibracional, Kruger e Vincenti (1965) propuseram a seguinte equação:

$$\frac{\theta_{\text{vib}}}{\theta_{\text{res}}} \frac{dU_{\text{vib}}}{dz} = U_{\text{vib}}^{\text{eq}} - U_{\text{vib}} \quad (3.22)$$

em que θ_{vib} , θ_{res} , U_{vib} e $U_{\text{vib}}^{\text{eq}}$ são, respectivamente, tempo de relaxamento vibracional ou tempo vibracional no estado de não-equilíbrio, tempo de residência do dióxido de carbono no furo, energia interna vibracional e energia interna vibracional no equilíbrio.

A energia interna vibracional é função da temperatura de acordo com a equação 18:

$$U_{\text{vib}}^{\text{eq}}(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_v(T) dt + U(T_{\text{ref}}) - U_{\text{trans}}(T) - U_{\text{rot}}(T) - U_0 \quad (3.23)$$

Em que c_v é o calor específico a volume constante, $U_{\text{trans}} = (3/2)R_{\text{gas}}T$ é a energia translacional molecular, $U_{\text{rot}} = R_{\text{gas}}T$ é a energia rotacional molecular para a molécula triatômica linear de CO_2 e U_0 é o “zero point energy” considerando o seu valor igual a zero. À medida que a temperatura de referência, T_{ref} , e a energia interna de referência, $U(T_{\text{ref}})$, são arbitrárias, ambas também são consideradas nulas.

3.2.2 Escoamento no equilíbrio e escoamento “frozen”

Como mencionado por Bilicki & Kestin (1990), a análise de fluxo de não-equilíbrio revela a existência de duas velocidades limites, a velocidade “frozen” e a de equilíbrio. Johnson et.al (2000) afirmam que, quando os efeitos de relaxamento vibracionais se tornam importantes, o fluxo de massa aumenta e alcança algum valor intermediário entre esses dois limites. Matematicamente, ambos os fluxos limitantes são controlados pela relação entre o tempo de relaxamento vibracional e o tempo de residência (o primeiro termo da equação 3.22 - $\theta_{\text{vib}}/\theta_{\text{res}}$).

O escoamento no equilíbrio aparece quando o termo, $\theta_{\text{vib}}/\theta_{\text{res}}$, tende a zero. Portanto, a energia vibracional, considerando os efeitos de não-equilíbrio, é igual a energia interna no equilíbrio dada por:

$$C_v^{eq} = \frac{dU}{dT} \quad (3.24)$$

$$\gamma^{eq} = \left(\frac{c_p^{eq}}{c_v^{eq}} \right) = 1 + R_{gas}/c_v^{eq} \quad (3.25)$$

Por outro lado, o escoamento “Frozen” aparece quando a razão $\theta_{vib}/\theta_{res}$ tende ao infinito. Portanto, a derivada espacial de U_{vib} da equação 3.22 é zero, e U_{vib} permanece constante. De acordo com Van Den Bosche Weterings (2005), a velocidade do fluxo “frozen” é tão elevada, que o tempo é curto para atingir o equilíbrio termodinâmico. Nesse caso, energia interna, o calor específico e a razão entre calores específicos para o fluxo “frozen” são dadas pela somatória da energia interna translacional e rotacional, de acordo com equação 3.23.

$$U^{fr} = \frac{5}{2} R_{gas} T + constante \quad (3.26)$$

$$C_v^{fr} = \frac{5}{2} R_{gas} \quad (3.27)$$

$$\gamma^{fr} = \frac{C_p^{fr}}{C_v^{fr}} = \frac{C_v^{fr} + R_{gas}}{C_v^{fr}} = \frac{\frac{5}{2} R_{gas} + R_{gas}}{\frac{5}{2} R_{gas}} = 1,4 \quad (3.28)$$

A tabela 3 abaixo resume a definição dos dois limites de escoamento apresentados.

Tabela 3: Energia interna, calor específico e razão de calores específicos em função do termo $\theta_{vib}/\theta_{res}$

	Tipo de Escoamento	Energia Interna	Calor Específico	Razão entre Calores Específicos
$\theta_{vib}/\theta_{res} \rightarrow 0$	Escoamento no Equilíbrio	$U_{vib}^{eq} = U_{vib}$	$c_v^{eq} = \frac{dU}{dT}$	$\gamma^{eq} = 1 + R_{gas}/c_v^{eq}$
$\theta_{vib}/\theta_{res} \rightarrow \infty$	Escoamento “Frozen”	$U^{fr} = \frac{5}{2} R_{gas} T + constante$	$c_v^{fr} = \frac{5}{2} R_{gas}$	$\gamma^{fr} = 1,4$

4 HYBRID SWITCH MODEL (HSM) – NOVO MODELO PARA O VAZAMENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Neste capítulo, será apresentado o novo modelo fonte para determinação da vazão mássica e temperatura do jato em um vazamento acidental, chamado de Hybrid Switch Model (HSM), utilizando os conceitos e hipóteses apresentados nos capítulos 2 e 3. Primeiramente, assume-se que a formação de sólido ocorre, mas, devido à alta pressão de estagnação, temperatura de estagnação e diâmetros de furo, há a sublimação rápida do gelo seco. Portanto, todo o sólido formado é sublimado. Em seguida, utiliza-se a equação 3.20 proposta por Fauske e Epstein, como base do modelo. Por fim, utiliza-se a teoria de relaxamento vibracional e os limites de vazamento apresentadas nas seções 3.2.1 e 3.2.2 para desenvolver o modelo apresentado pelas equações 4.1 a 4.15.

Como aplicação, utiliza-se o modelo proposto como termo fonte para o cálculo da dispersão do CO₂ através do software CFD.

4.1 MODELAGEM DA VAZÃO MÁSSICA

O modelo HSM para o vazamento de dióxido de carbono considera duas etapas na expansão do CO₂. A primeira, representada pelas equações 4.1 a 4.6, corresponde à expansão líquido-vapor, desde a condição de estagnação, passando pelo equilíbrio líquido-vapor, até chegar ao ponto triplo. Já a equação 4.7 representa a contribuição do dióxido de carbono sólido com sua posterior sublimação, partindo do ponto triplo até as condições atmosféricas.

As equações do novo modelo são divididas em três partes:

I. Escoamento no Equilíbrio

$$G_{equilíbrio} = \left(\frac{T_{f-lv} - T_0}{P_{f-lv} - P_0} \right)^{-1} \left(\frac{T_{f-lv}}{C_{p-equilíbrio}} \right)^{1/2} \zeta_{eq} \quad (4.1)$$

$$\zeta_{eq} = \sqrt{\gamma^{eq}} \left(\frac{\gamma^{eq} + 1}{2} \right)^{\frac{(\gamma^{eq} + 1)}{2(1 - \gamma^{eq})}} \quad (4.2)$$

$$\gamma^{eq} = \frac{C_{p-equilíbrio}}{C_{v-equilíbrio}} \quad (4.3)$$

II. Escoamento “Frozen”

$$G_{frozen} = \left(\frac{T_{f-lv} - T_0}{P_{f-lv} - P_0} \right)^{-1} \left(\frac{T_{f-lv}}{\frac{5}{2}R_{gas} + R_{gas}} \right)^{1/2} \zeta_{fr} \quad (4.4)$$

$$\zeta_{fr} = \sqrt{\gamma^{fr}} \left(\frac{\gamma^{fr} + 1}{2} \right)^{\frac{(\gamma^{fr} + 1)}{2(1 - \gamma^{fr})}} \quad (4.5)$$

$$\gamma^{fr} = \frac{C_{p-frozen}}{C_{v-frozen}} = \frac{(\frac{5}{2})R_{gas} + R_{gas}}{(\frac{5}{2})R_{gas}} \quad (4.6)$$

Nas equações acima, T , P , C_p , ζ , R_{gas} são, respectivamente, temperatura, pressão, calor específico, coeficiente crítico no vazamento, constante do gás (constante universal dos gases/massa molar) e os subscritos fr , eq , f , 0 e fv correspondem ao escoamento “frozen” equilíbrio, condição final e de estagnação e equilíbrio líquido-vapor. O coeficiente crítico de vazamento tem como objetivo representar os efeitos da turbulência causadas pela redução abrupta de área. A equação que calcula o valor de $C_{p-equilíbrio}$ se encontra no apêndice B.

A partir do ponto triplo gelo seco é formado. Todavia, como anteriormente mencionado, se assume que, principalmente devido a elevada pressão de estagnação e diâmetro do orifício, o sólido que é formado sublima e, portanto, não há deposição de dióxido de carbono no solo. Além disso, considera-se que o sólido é formado na pluma, a jusante do orifício. Por esse motivo, não há o coeficiente crítico de vazamento. Portanto, a equação 4.7, representa a contribuição de sólido, que sublima e se incorpora na fase vapor do vazamento.

III. Contribuição do Sólido

$$G_{sublimação} = \left(\frac{T_{f-sv} - T_{tr}}{P_{f-sv} - P_{tr}} \right)^{-1} \left(\frac{T_{f-sv}}{C_{p-sublimação}} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

Onde os subscritos f e sv correspondem, respectivamente, à condição final e equilíbrio sólido-vapor. A equação que determina o valor de $C_{p-sublimação}$, se encontra no apêndice B.

As equações 4.1 e 4.4 tem como condição inicial a estagnação no duto ou tanque. Já a equação 4.7, que representa a formação e sublimação dióxido de carbono sólido, tem como condição inicial o ponto triplo. No entanto, as pressões e temperaturas finais nas equações 4.1, 4.4

e 4.7 são em relação a região equilíbrio líquido-vapor (equações 4.1 e 4.4) e sólido vapor (equação 4.7). Para situações em que se trabalha em regime transiente e deseja-se, por exemplo, determinar a quantidade de fluido vazado, em um determinado tempo, grandezas como temperatura, pressão, entropia e volume específico variarão em função do tempo estipulado, dentro das regiões de equilíbrio. Trabalhos como o de Martynov et.al (2014) se aprofundam no cálculo da vazão de CO₂ em um vazamento considerando esse tipo de regime. Todavia, a hipótese de regime transiente não foi abordada neste trabalho devido a falta de dados experimentais para comparação. Como comentado no capítulo 2.4, os experimentos existentes, em sua maioria, foram experimentados em regime permanente. Portanto, por esse motivo, assume-se que as propriedades independem do tempo e que as condições finais são fixadas no ponto triplo para as equações 4.1 e 4.4 e condições atmosféricas para a equação 4.7. As equações 4.1, 4.4 e 4.7 são reescritas, respectivamente, como:

$$A_1 = \left(\frac{T_{tr} - T_0}{P_{tr} - P_0} \right)^{-1} \left(\frac{T_{tr}}{C_{p-equilíbrio}} \right)^{1/2} \zeta_{eq} \quad (4.8)$$

$$A_2 = \left(\frac{T_{tr} - T_0}{P_{tr} - P_0} \right)^{-1} \left(\frac{T_{tr}}{\frac{5}{2}R_{gas} + R_{gas}} \right)^{1/2} \zeta_{fr} \quad (4.9)$$

$$A_3 = \left(\frac{T_{atm} - T_{tr}}{P_{atm} - P_{tr}} \right)^{-1} \left(\frac{T_{atm}}{C_{p-sublimação}} \right)^{1/2} \quad (4.10)$$

em que os subscritos *tr* e *atm* representam, respectivamente, condições no ponto triplo e atmosféricas.

Como mencionado no item 3.2.2, o fluxo de massa atinge algum valor intermediário entre os dois limites, equilíbrio e “frozen”. Por isso, propõe-se um fator *f*, que tem como objetivo ponderar a contribuição de ambos os limites. Sabe-se que o fluxo de massa é igual a vazão mássica dividido pela área do furo:

$$G = \frac{\dot{m}}{A_{furo}} \quad (4.11)$$

$$A_{furo} = \frac{\pi d_{orifice}^2}{4} \quad (4.12)$$

Portanto, o novo modelo de fluxo de duas fases, tendo em conta os efeitos de não-equilíbrio, é apresentado de duas formas:

$$\dot{m} = \left\{ \left[(A_1 f) + (A_2 (1-f)) \right] + A_3 \right\} \frac{\pi d_{orifice}^2}{4} \quad (4.13)$$

$$\dot{m} = \left\{ \left[(A_1 (1-f)) + (A_2 f) \right] + A_3 \right\} \frac{\pi d_{orifice}^2}{4} \quad (4.14)$$

Todavia, no presente trabalho, considera-se que ambas as formas do modelo tem a mesma contribuição, isto é, o valor do fator f é igual a 0,5. Portanto, o modelo proposto é apresentado na forma:

$$\dot{m} = \left[\left(\frac{A_1 + A_2}{2} \right) + A_3 \right] \frac{\pi d_{orifice}^2}{4} \quad (4.15)$$

Como o ponto triplo é considerado, para os termos A_1 e A_2 , o ponto final de vazamento, os coeficientes críticos de vazamento, ζ_{eq} e ζ_{fr} , são considerados, através das equações 4.2 e 4.5, respectivamente 0,6724 e 0,6847. O valor do coeficiente crítico de vazamento para o escoamento “Frozen” é, segundo White (2011), o máximo valor possível.

4.2 MODELAGEM DA VELOCIDADE

Como mencionado em 2.1.3, quando o vazamento ocorre, a pressão de saída diminui, até atingir a pressão atmosférica. Para condições de estagnação, o fluxo de massa máximo possível, em um gasoduto é atingido, quando a saída se encontra em condições sônicas. Nessa situação, o fluxo é “estrangulado”, e não é possível aumentar a taxa de fluxo de massa, a menos que o orifício seja alargado (WHITE, 2011). Como resultado, uma vez alcançada a condição sônica, a região à montante do orifício é isolada dos distúrbios à jusante. Denomina-se, então, essa condição, de “Escoamento Estrangulado” (JOHNSON et al., 2000; WHITE, 2011).

Benintendi (2014) propõe um esquema (figura 4) em que divide a expansão do dióxido de carbono em três regiões: estagnação (subscrito 0), saída (subscrito 1) e *Mach Disc* (subscrito M), onde ocorre o escoamento sônico ($Ma=1$).

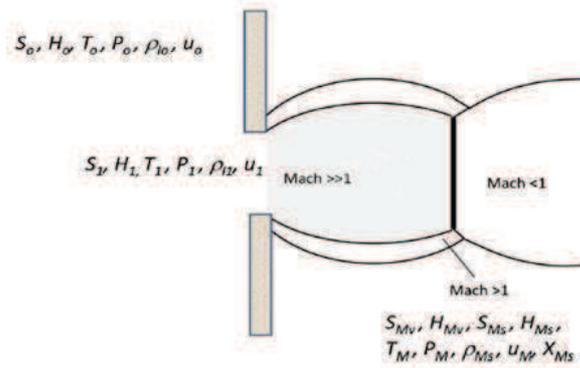


Figura 4: Etapas da expansão do dióxido de carbono (BENINTENDI, 2014)

O modelo HSM, desenvolvido neste trabalho, considera que o vazamento se encontra em condições sônicas. Para efeitos de cálculo, Benintendi (2014) assume que as equações de conservação de massa, energia e momento (equações 1, 2 e 3) são válidas entre a região de estagnação e a região *Mach Disc* e, a região de saída e a região *Mach Disc*. Portanto, para determinar a velocidade do dióxido de carbono no ponto M da figura 4, quando o número de *Mach* é igual a 1, utilizam-se as equações de conservação de massa e momento, como apresentadas por Benintendi (2014):

$$\rho_1 u_1 A_1 = \rho_M u_M A_M \quad (4.16)$$

$$\rho_1 A_1 u_1^2 + A_1(P_1 - P_M) = \rho_M A_M u_M^2 \quad (4.17)$$

Combinando as equações 4.16 e 4.17, tem-se a equação da velocidade para o modelo HSM.

$$u_M = u_1 + \frac{(P_1 - P_M)}{G} \quad (4.18)$$

em que u_M , P_1 , P_M , são, respectivamente, velocidade do vazamento no ponto M da figura 4, pressão inicial do vazamento e pressão na região *Mach Disc*. A vazão mássica específica, G , e a velocidade inicial, u_1 , são representadas pelas equações 4.19 e 4.20.

$$G = \frac{\dot{m}}{\left(\frac{\pi d_{orifice}^2}{4}\right)} \quad (4.19)$$

$$u_1 = \frac{G}{\rho_0} \quad (4.20)$$

Em que \dot{m} é a vazão mássica encontrada através da equação 4.15 e ρ_0 é a densidade do líquido na estagnação, calculada através da expressão segundo Span e Wagner (1994).

O modelo HSM é válido para vazamentos cujo número de *Mach* seja no máximo 1, ou seja, velocidade do fluido igual a velocidade do som do mesmo.

4.3 EQUAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE SAÍDA

A temperatura de saída do vazamento pelo modelo HSM, também é calculada na região *Mach Disc* da figura 4. Como se considera um escoamento sônico, assume-se que todo vazamento ocorra adiabaticamente, uma vez que não existem gradientes de temperatura, exceto da própria onda. Portanto, tem-se, para um gás perfeito, a seguinte equação para determinação da temperatura na região em que o número de *Mach* é igual a 1 (WHITE, 2011).

$$T_M = \frac{u_M^2}{\gamma_{sat} R_{gas}} \quad (4.21)$$

Em que u_M é calculado pela equação 4.18 e γ_{sat} é a razão de calores específicos do CO₂ na pressão atmosférica e sua temperatura de saturação na pressão atmosférica, 194,4 K, segundo Span e Wagner (1994).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos, aplicando-se o novo modelo desenvolvido, o HSM, utilizando-se os valores de pressão, temperatura e diâmetro mostrados na tabela 2. Simultaneamente, comparam-se os resultados do HSM com os valores experimentais e com os calculados pelo software PHAST. No item 5.2, faz-se uma análise mais profunda do modelo, analisando-se a sensibilidade dos termos A_1 , A_2 e A_3 e do fator f . Em 5.3, estima-se a temperatura de saída através da equação 4.21. Por último, apresentam-se resultados da dispersão de dióxido de carbono aplicando-se a ferramenta CFD (Computational Fluid Dynamics), utilizando os resultados do HSM como termo fonte, de acordo com o experimento de Wen et al., 2013. No apêndice A, apresenta-se um exemplo de cálculo, mostrando-se passo a passo o uso do HSM.

Para melhor entendimento da abordagem, além do apêndice A, segue abaixo um fluxograma com o passo a passo para uso do novo modelo HSM proposto:

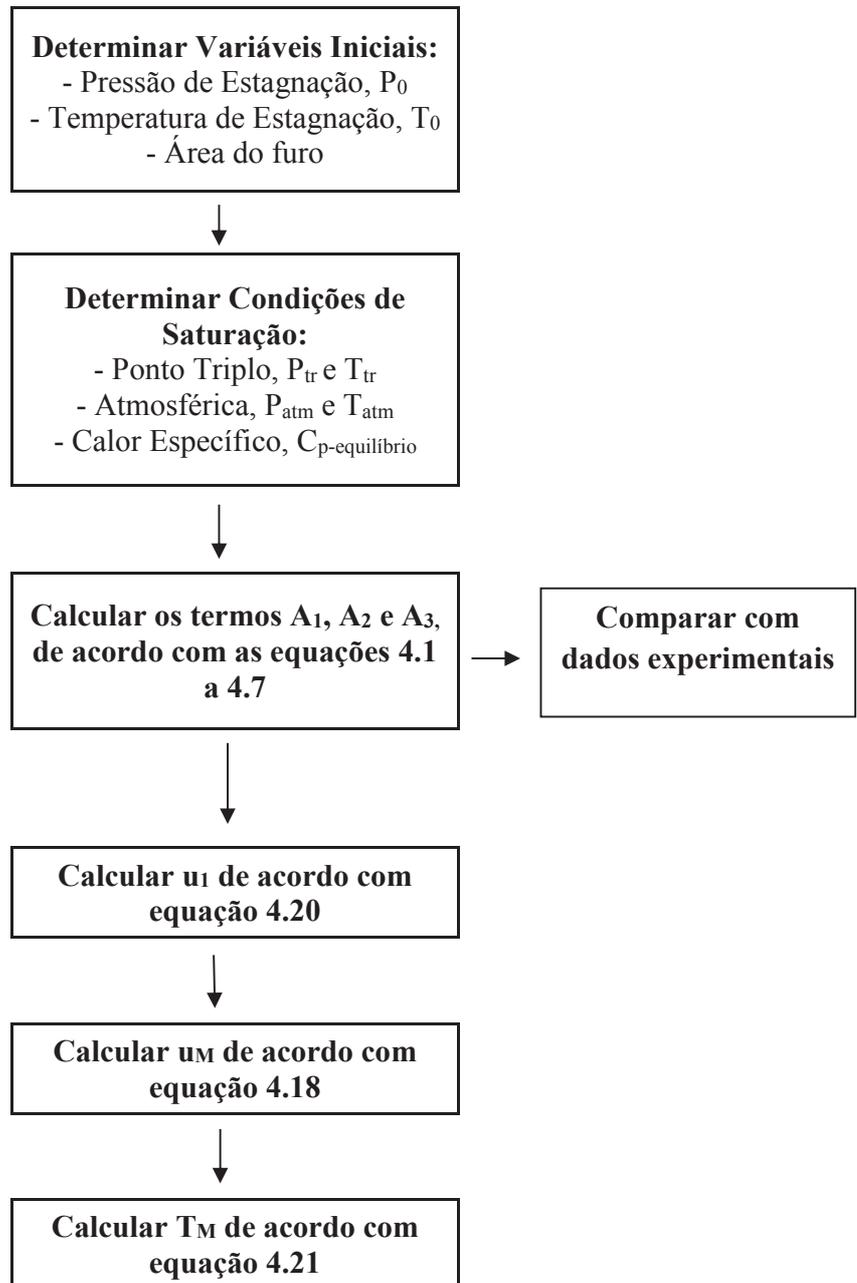


Figura 5: Diagrama de Bloco modelo HSM

5.1 DETERMINAÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA ATRAVÉS DO MODELO HSM E COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

A tabela 4 apresenta os resultados calculados pelo modelo HSM e pelo software PHAST em comparação com os dados experimentais. Os resultados obtidos pela equação 4.15 apresentam boa concordância quando comparado com os dados experimentais, apresentando um desvio médio de aproximadamente 10%. Em alguns casos, como os 3 primeiros, encontra-se uma excelente concordância com os valores obtidos nos experimentos, apresentando um desvio médio de 3%. Apenas nos casos 1, 2 e 4, a vazão encontrada pelo modelo HSM superestima as vazões experimentais. Nos outros casos, os valores se apresentam ligeiramente abaixo dos dados comparados.

Witlox et. al 2013, também apresenta os resultados do modelo de descarga em regime permanente utilizado pela empresa DNV (Det Norske Veritas), chamado DISC. Comparando-se os resultados obtidos com os experimentais, percebe-se uma ótima concordância entre ambos com um desvio médio de, aproximadamente, 6%. Comparando, agora, o novo modelo proposto, HSM, com o modelo de descarga do software PHAST, o DISC, percebe-se que em alguns experimentos, como os casos 1 e 4, o modelo HSM se comportou melhor que o utilizado pela DNV. Além disso, observou-se uma melhor concordância entre os modelos nos experimentos de 1 a 5, do que nos casos 6, 7 e 8, onde a diferença entre o modelo PHAST e o HSM foi maior.

O cálculo do desvio é apresentado segundo equações 5.1 e 5.2 abaixo:

$$\%Desvio_{PHAST} = \frac{m_{PHAST} - m_{exp}}{m_{exp}} \quad (5.1)$$

Ou,

$$\%Desvio_{HSM} = \frac{m_{HSM} - m_{exp}}{m_{exp}} \quad (5.2)$$

Tabela 4: Comparação entre vazão mássica experimental, \dot{m}_{exp} (BP e Shell), e vazão mássica calculada, \dot{m}_{PHAST} e \dot{m}_{HSM} .

CASOS	P ₀ (bar)	T ₀ (K)	d _{orifice} (")	\dot{m}_{exp} (kg/s)	\dot{m}_{PHAST} (kg/s)	Desvio _{PHAST} (%)	\dot{m}_{HSM} (kg/s)	Desvio _{HSM} (%)
BP								
1	103,4	278,15	1/2	8,2	8,84	+7,8	8,52	+3,9
2	155,4	281,15	1/2	11,41	10,98	-3,77	12	+5,2
3	132,1	284,15	1/2	9,972	9,988	+0,16	9,87	-0,3
4	156,9	283,15	1	41,17	50,75	+23,26	47,1	+14,4
5	156,7	282,65	1/4	3,5	3,21	-8,28	3	-15,4
SHELL								
6	147,3	282,95	1/2	12,4	12,37	-0,24	11,12	-10,3
7	148,8	290,95	1	44,7	44,36	-0,77	40,47	-9,5
8	81,9	273	1/2	8,9	9,1	+2,25	7,4	-16,8

As figuras 5 e 6 mostram os bons resultados obtidos pelo novo modelo HSM. As linhas pontilhadas indicam um limite de desvio de $\pm 20\%$, a linha sólida, no meio, indica os dados experimentais da BP e Shell, enquanto os marcadores, em azul, representam os dados do modelo HSM e os laranjas, os resultados oriundos do modelo PHAST. Na figura 5, estão plotados todos os casos, enquanto na figura 6 os casos 1, 2, 3, 5, 6 e 8. Devido a inexistência do erro experimental nos estudos publicados dos experimentos da DNV/SHELL/BP, não se faz possível concluir com exatidão o limite de desvio adequado entre os dados experimentais e os valores obtidos pela modelo HSM. Por esse motivo, supõe-se um limite de 20% que é o dobro da média dos desvios encontrados.

Observa-se, pela figura 6, que todos os resultados obtidos pelo novo modelo HSM, ficam dentro do desvio de $\pm 20\%$, enquanto, no caso 4, o resultado do modelo PHAST extrapola esse limite. Na figura 7, percebe-se a boa concordância entre ambos os modelos e os dados experimentais, principalmente para os casos 1, 2, 3 e 5.

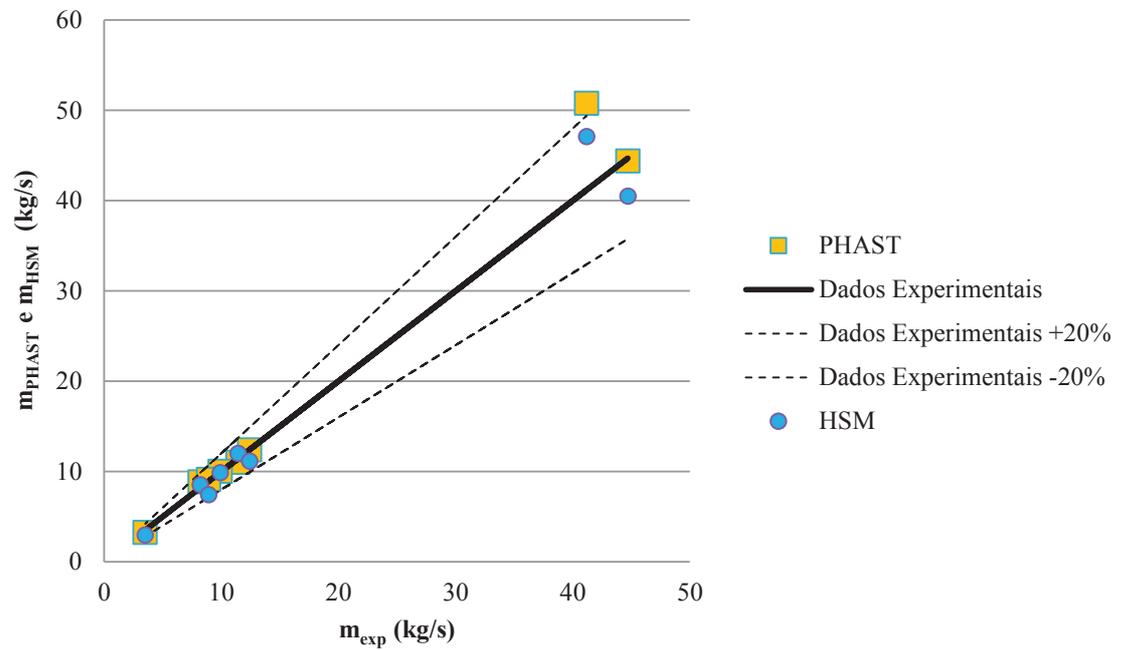


Figura 6: Comparação entre vazão mássica experimental, \dot{m}_{exp} (BP e Shell), e vazão mássica calculada, \dot{m}_{PHAST} e \dot{m}_{HSM} .

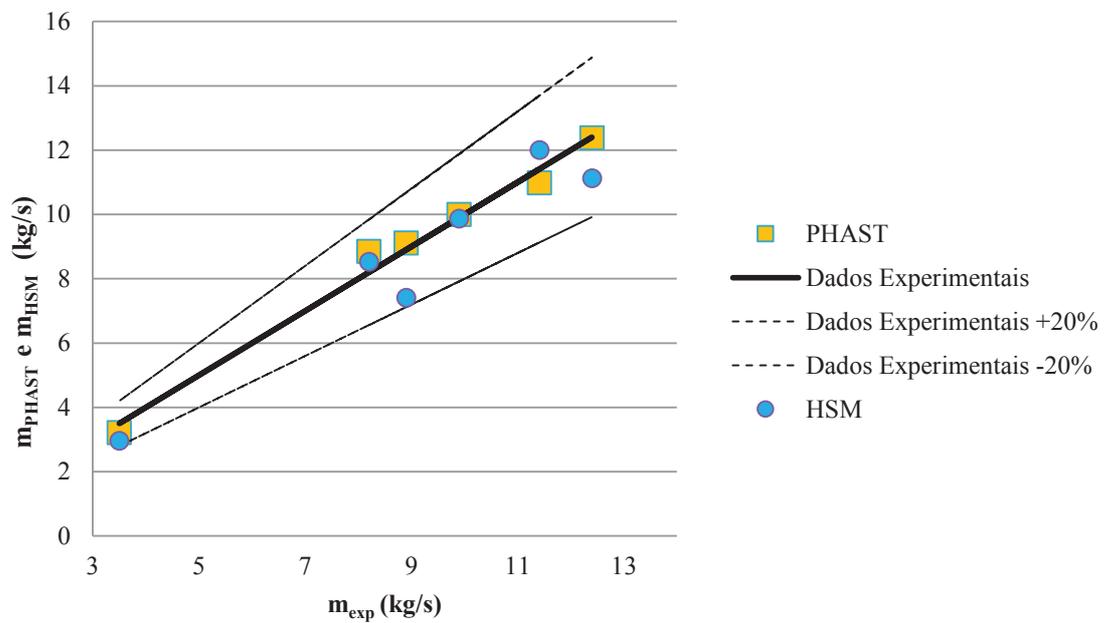


Figura 7: Comparação entre vazão mássica experimental, \dot{m}_{exp} (BP e Shell), e vazão mássica calculada, \dot{m}_{PHAST} e \dot{m}_{HSM} para os casos 1, 2, 3, 5, 6 e 8.

5.2 SENSIBILIDADE DO MODELO HSM

5.2.1 Sensibilidade dos termos de equilíbrio e “frozen” do modelo HSM

Como anteriormente apresentado, o modelo HSM é constituído de três termos, sendo que, em dois deles, A_1 e A_2 , considera-se igual contribuição ($f=0,5$) para o vazamento. No entanto, para cada termo em separado, tem-se resultados diferentes. Observa-se, pelo gráfico abaixo, (figura 8) que o modelo HSM completo, ou seja, equação 4.15 tem melhor desempenho para quase todos os casos (3, 5, 6, 7 e 8). Para os casos 1 e 2, o menor desvio apresentado foi obtido utilizando-se apenas a equação A_2 , enquanto o caso 4 a equação A_1 . Analisando-se ambos os casos, conclui-se que o caso 4, que apresentou menor desvio com a equação A_1 , possui a maior pressão e o maior diâmetro, quando comparado com os outros casos analisados. Devido ao seu maior diâmetro, supõe-se que os efeitos de turbulência são menores e, conseqüentemente, os efeitos de não-equilíbrio podem não influenciar no comportamento do vazamento. Já o caso 2, também foi realizado com uma pressão elevada (aproximadamente a mesma do caso 4), todavia, com a metade do diâmetro do experimento 4, assim como o caso 1, que tem o valor do desvio muito próximo ao HSM, o que sugere que, efeitos de turbulência e não-equilíbrio são mais prováveis de aparecer quanto menor for o diâmetro. Logo, possivelmente, há uma ligação entre as condições de estagnação e o tamanho do orifício do vazamento com os efeitos de não-equilíbrio.

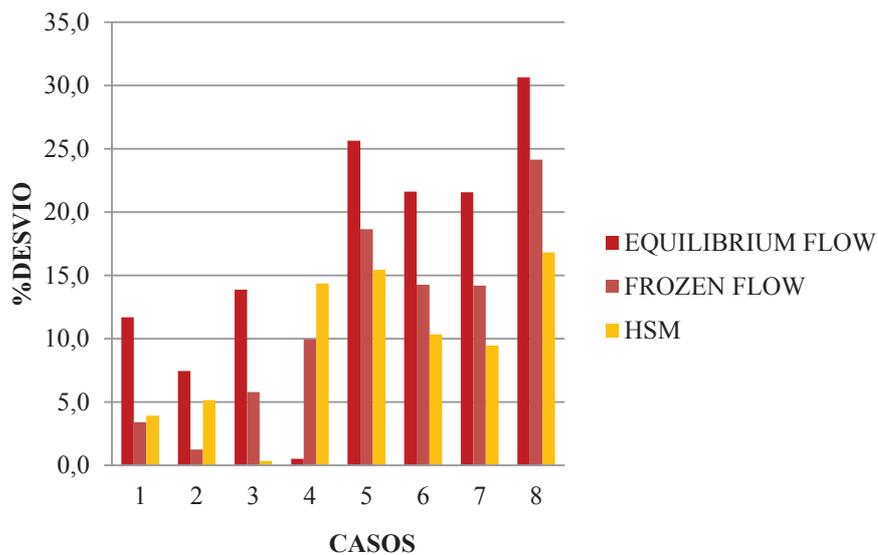


Figura 8: Comparação dos Termos A_1 (Equilibrium Flow) e A_2 (Frozen Flow) com o modelo HSM

5.2.2 Sensibilidade do fator f

Para realizar uma análise mais sensível do modelo HSM e das possíveis interferências (pressão, temperatura e diâmetro do orifício, por exemplo) nas contribuições de não-equilíbrio, usam-se as equações 4.13 e 4.14, variando-se o fator f de 0,1 a 1. Como já esperado, os gráficos abaixo são simétricos em relação a f igual a 0,5.

A figura 9 apresenta o desempenho do modelo para o caso 3 para diversos valores de f . O melhor resultado obtido foi para o valor de f originalmente proposto ($f=0,5$).

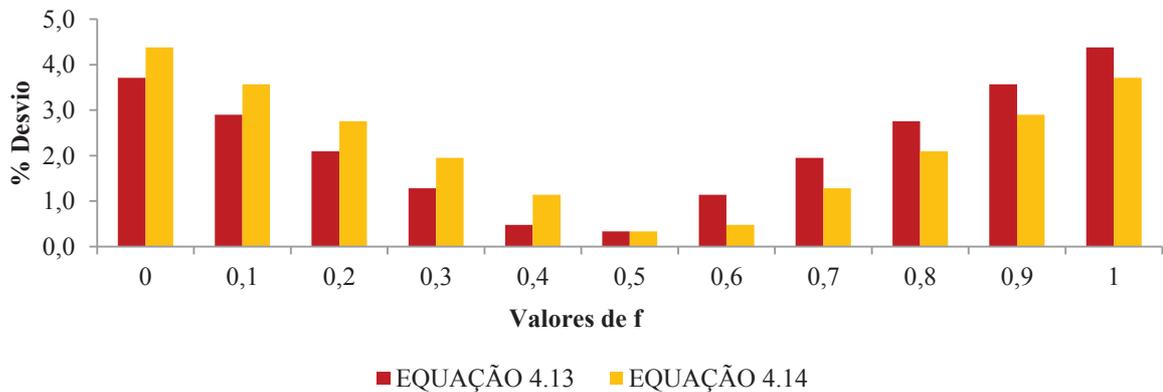


Figura 9: Sensibilidade do fator " f " - Caso 3

Para os casos 1, 2 e 4, representados nas figuras 10, 11 e 12, percebe-se que o melhor resultado é obtido quando o valor do fator f é igual a 0, para a equação 4.14, ou 1, para a equação 4.13. Ou seja, para esses vazamentos, apenas há a contribuição da sublimação de CO_2 sólido e o termo A_1 (Escoamento no Equilíbrio).

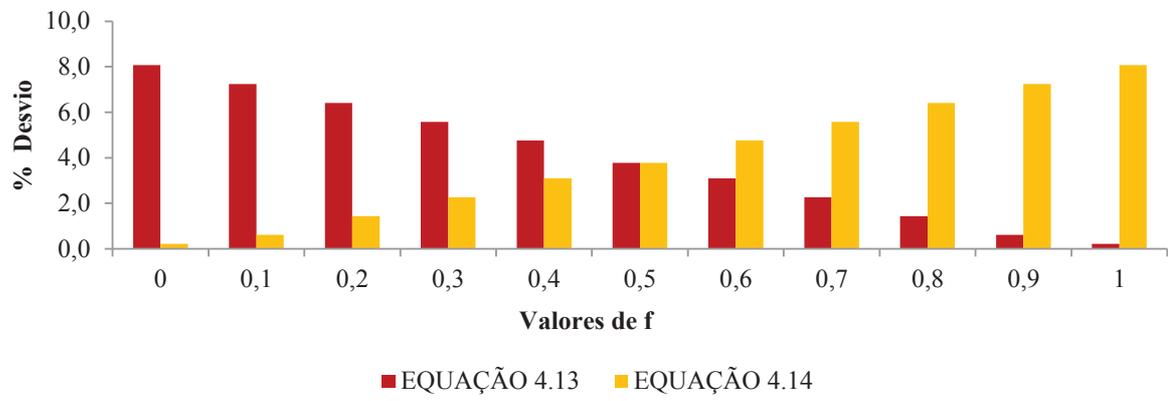


Figura 10: Sensibilidade do fator "f" - Caso 1

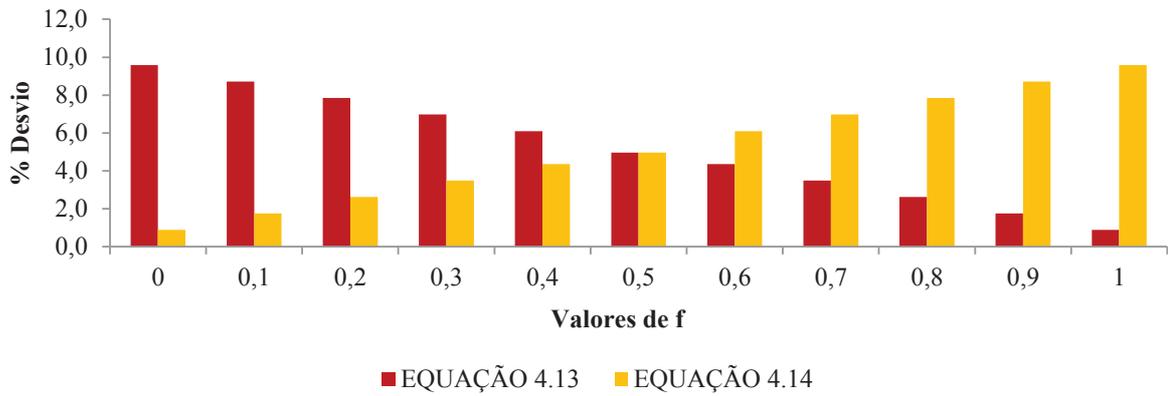


Figura 11: Sensibilidade do fator "f" - Caso 2

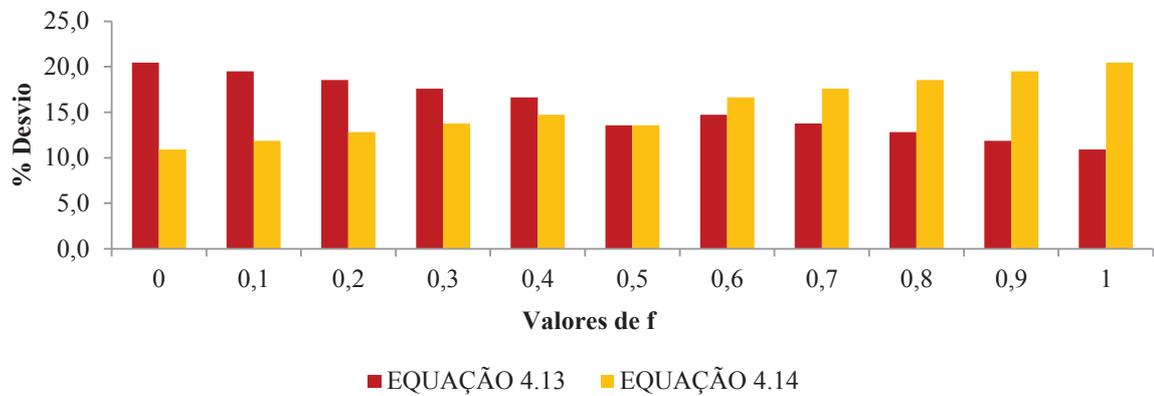


Figura 12: Sensibilidade do fator "f" - Caso 4

Para os casos 5, 6, 7 e 8, representados nas figuras 13, 14, 15 e 16, o melhor resultado é obtido quando o valor do fator f é igual a 0, para a equação 4.13, ou 1, para a equação 4.14. Ou seja, para esses vazamentos, apenas há a contribuição da sublimação de CO_2 sólido e o termo A_2 (Escoamento "Frozen").

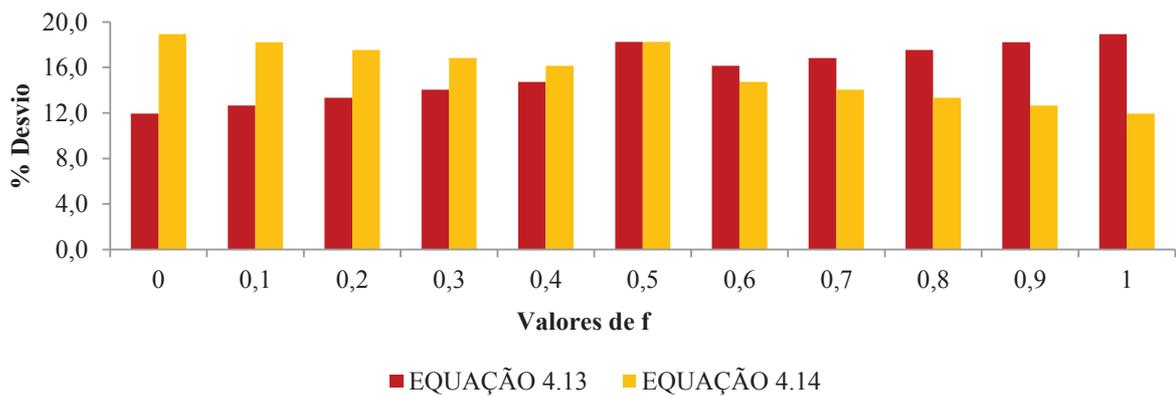


Figura 13: Sensibilidade do fator "f" - Caso 5

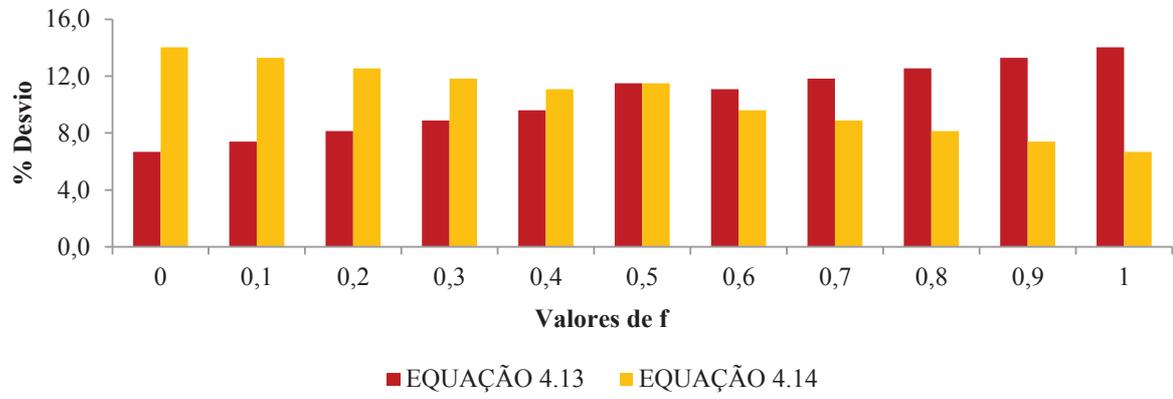


Figura 14: Sensibilidade do fator "f" - Caso 6

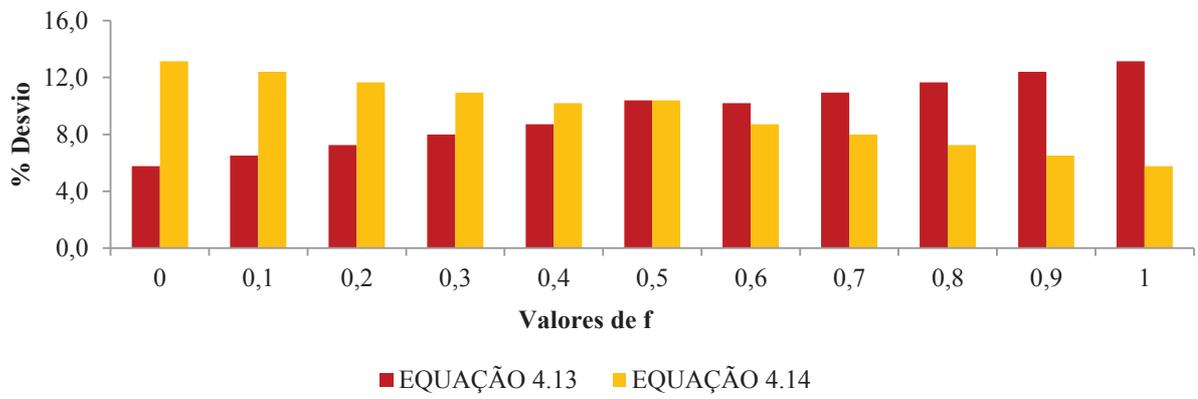


Figura 15: Sensibilidade do fator "f" - Caso 7

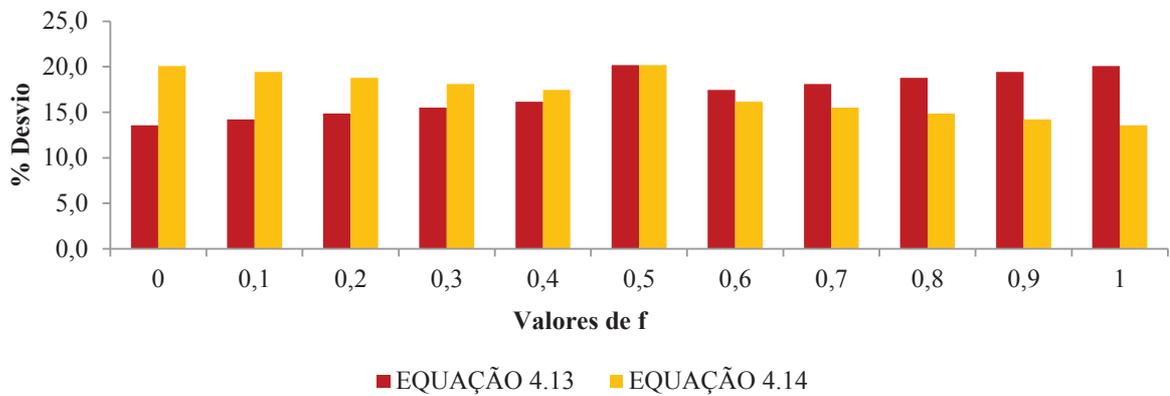


Figura 16: Sensibilidade do fator "f" - Caso 8

Apenas o caso 3 apresentou o melhor resultado com o modelo HSM original. Os casos restantes apresentaram melhores resultados utilizando-se apenas o termo A_1+A_3 (casos 1, 2 e 4) ou o termo A_2+A_3 (casos 5, 6, 7 e 8). Nos casos que apresentam pressões altas, como os casos 2, 4 e 5, o parâmetro que interfere na diferença de composição do modelo, A_1+A_3 ou A_2+A_3 , é o diâmetro do orifício de vazamento. Para o caso 5, com um diâmetro de $\frac{1}{4}$ ", pode-se concluir que quanto menor for o orifício de vazamento, maior a probabilidade dos efeitos de não-equilíbrio estarem presentes. Analisando os casos 2 e 4, vê-se que o diâmetro desses dois casos é 2 vezes e 4 vezes maior, respectivamente, quando comparado com o caso 5. Por esse motivo o termo de equilíbrio, A_1 , prevalece. Já para o caso 7, que possui uma pressão menor que os casos 2, 4 e 5 e diâmetro de orifício 4 vezes maior que o caso 5, seguindo o mesmo raciocínio apresentado para os casos 2, 4 e 5, teria o modelo HSM o formato A_1+A_3 . No entanto, vê-se que a temperatura do caso 7 é maior que a dos outros casos, que possuem temperaturas parecidas. Logo, pode-se concluir que vazamentos com temperatura e pressão de estagnação altas, tendem a ter os efeitos de não-equilíbrio presentes, pois a queda de temperatura durante a expansão é maior. O caso 6, que também apresenta efeitos de não-equilíbrio, apesar de possuir pressão parecida e temperatura menor que o caso 7, possui metade do diâmetro. Logo, verifica-se que orifícios menores tem maior probabilidade de apresentar os efeitos de não-equilíbrio. Para o caso 3, o único que apresentou melhor resultado com o modelo original, a pressão e temperatura possuem valores intermediários. Analisando os 2 casos, com as menores pressões, percebe-se que ambos possuem resultados

opostos. Seguindo-se o raciocínio apresentado, o caso 8 deveria ter o modelo HSM no formato A_1+A_3 . No entanto, esse foi o único caso que não correspondeu ao esperado.

Pode-se concluir, dessa análise de sensibilidade, que os três parâmetros estudados, pressão, temperatura e diâmetro do orifício de vazamento, possuem pesos diferentes para cada condição. Além disso, o fator f , que no presente trabalho não possui sentido físico determinado, tende a ser função desses três parâmetros, influenciando diretamente no resultado.

5.2.3 Sensibilidade do termo de contribuição de sólidos

Supondo que nenhum sólido é formado, retira-se da equação 4.13 e 4.14 o termo A_3 (contribuição de sólidos). As equações usadas para analisar a sensibilidade passam a ser as equações 5.3 e 5.4. Observa-se um comportamento diferente para alguns casos, quando se varia o fator f de 0,1 a 1, da mesma forma da análise de sensibilidade anterior.

$$\dot{m} = \{[A_1 f] + [A_2 (1-f)]\} \frac{\pi d_{orifice}^2}{4} \quad (5.3)$$

$$\dot{m} = \{[A_1 (1-f)] + [A_2 f]\} \frac{\pi d_{orifice}^2}{4} \quad (5.4)$$

Para o caso 3, que antes obtinha o melhor desempenho, quando o fator f era igual a 0,5, obtém agora o melhor resultado, quando o valor é igual a 0 para a equação 5.3, ou 1, para equação 5.4. Ou seja, a expansão é regida apenas pelo termo A_2 . Todavia, observa-se que o desvio, comparando com os dados experimentais, aumentou, deixando claro que a melhor estrutura do modelo, para esse caso, continua sendo a equação 4.14.

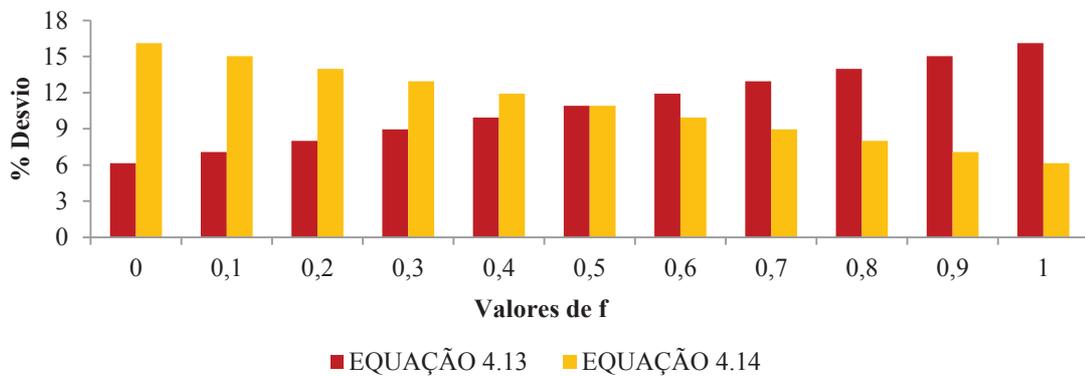


Figura 17: Sensibilidade do Termo A_3 - Caso 3

Para o caso 2, que antes apresentava o melhor resultado, quando o valor do fator f é igual a 0, para a equação 4.14, ou 1, para a equação 4.13, apresenta, agora, menor desvio, quando o fator é igual a 0,2 para a equação 4.13 ou 0,8 para equação 4.14. Nesse caso, utilizando-se esse valor de fator e desconsiderando-se a contribuição do sólido sublimado, o desvio, quando comparado com os dados experimentais, é o menor encontrado.

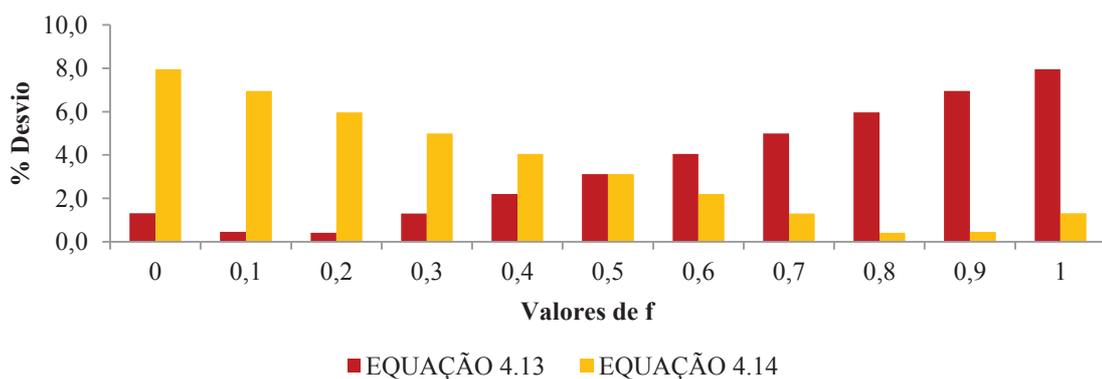


Figura 18: Sensibilidade do Termo A_3 - Caso 2

Outro caso que mudou o comportamento, quando retirada a contribuição do gelo seco, foi o caso 1. Antes, o melhor resultado era obtido, quando o valor do fator f é igual a 0, para a equação 4.14, ou 1, para a equação 4.13. Agora, o resultado inverteu-se, ou seja, o melhor resultado

era obtido quando o valor do fator f é igual a 0, para a equação 4.13, ou 1, para a equação 4.14. Além do mais, o desvio, quando comparado com os dados experimentais, aumentou.

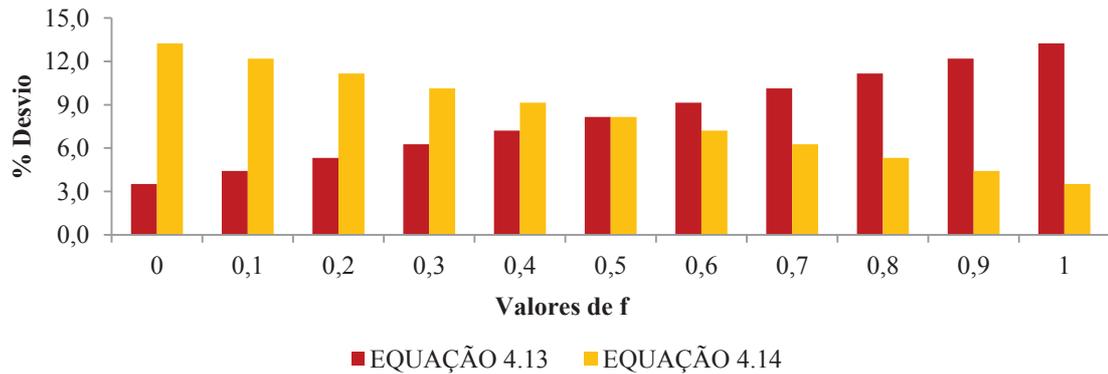


Figura 19: Sensibilidade do Termo A_3 - Caso 1

Nos casos 4, 5, 6, 7 e 8, o comportamento continuou o mesmo, ou seja, para o caso 4 o melhor cenário simulado se dá quando se considera apenas o termo A_1 , e os outros casos, quando se considera apenas o termo A_2 . Para o quarto caso, o desvio diminui, quando comparado aos dados experimentais, enquanto para os outros casos o desvio aumentou.

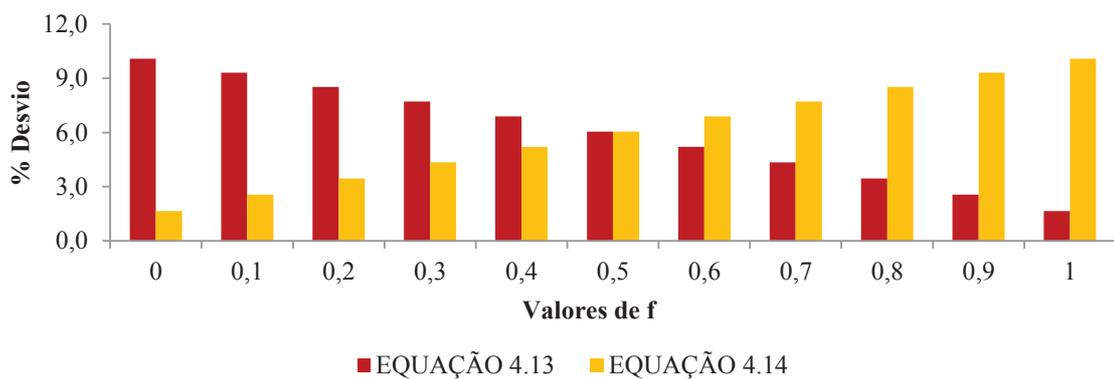


Figura 20: Sensibilidade do Termo A_3 - Caso 4

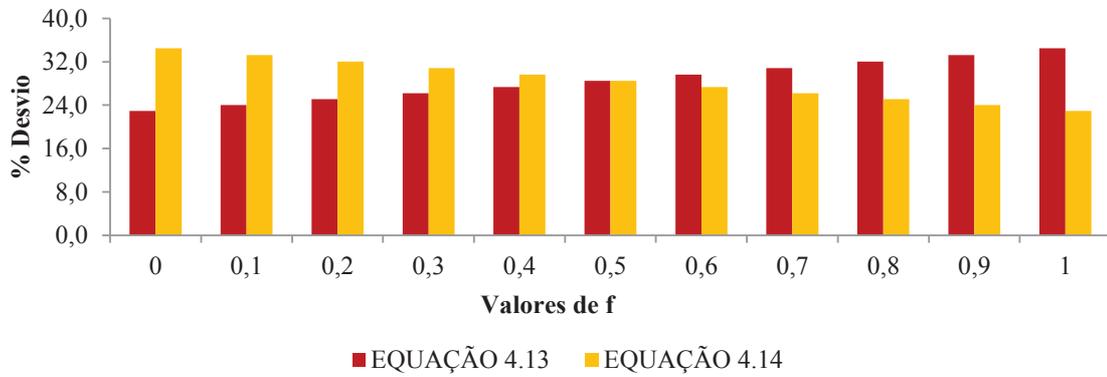


Figura 21: Sensibilidade do Termo A_3 - Caso 5

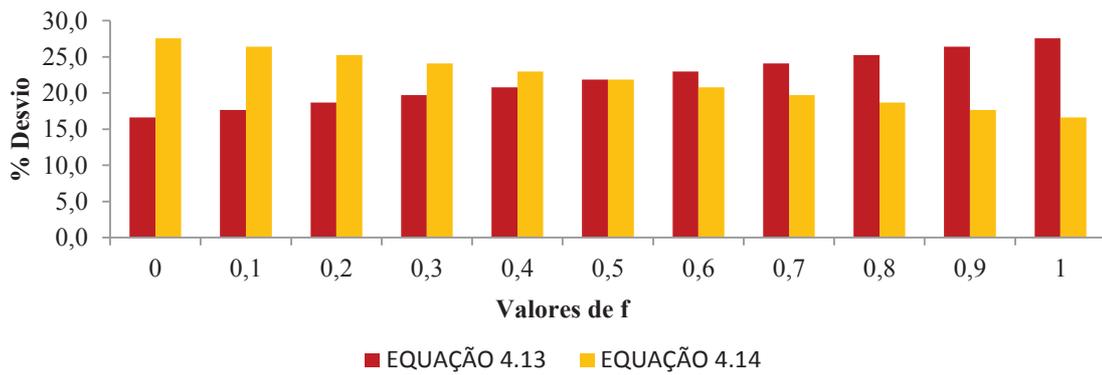


Figura 22: Sensibilidade do Termo A_3 - Caso 6

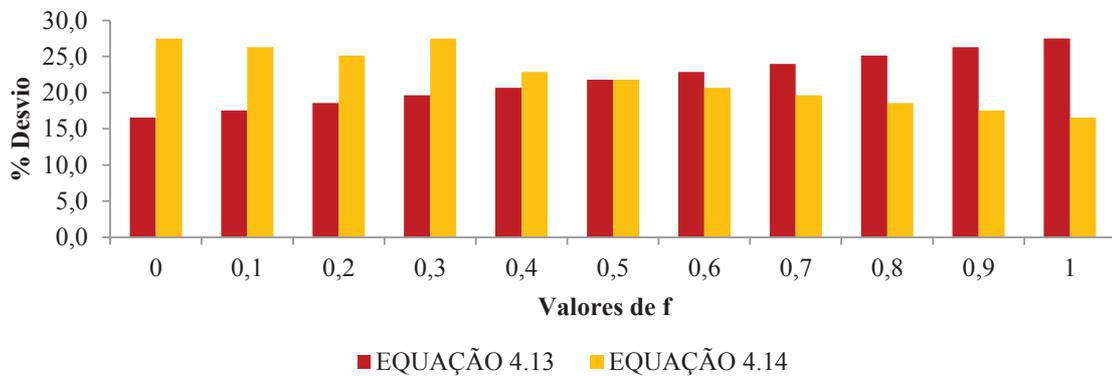


Figura 23: Sensibilidade do Termo A_3 - Caso 7

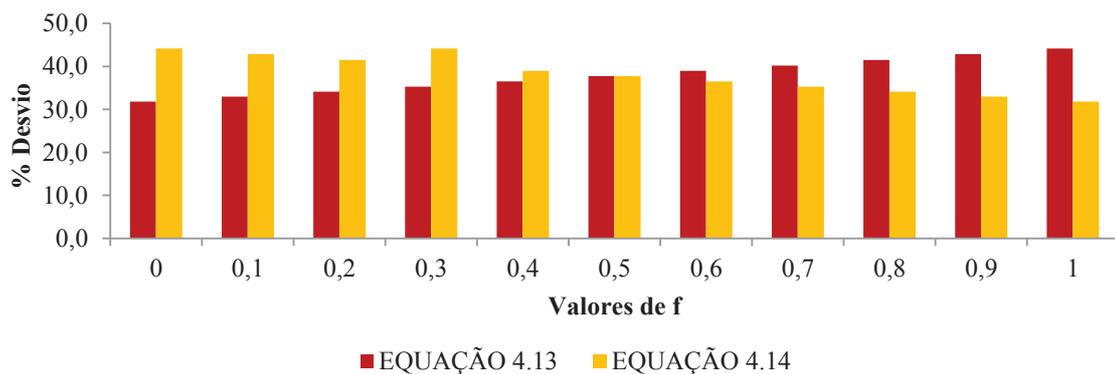


Figura 24: Sensibilidade do Termo A_3 - Caso 8

Vê-se uma concordância com o anteriormente apresentado nas referências. Apenas se espera a formação e deposição de gelo seco para casos onde haja diâmetros pequenos de vazamento, e pressões de estagnação baixas. Portanto, principalmente para quatro casos especiais, os casos 1, 2, 4, e 8, viu-se que o modelo teve concordância com o apresentado nas referências bibliográficas. Ou seja, os casos 2 e 4, com as maiores pressões analisadas, apresentaram melhores resultados, quando retirado a contribuição do CO_2 sólido do modelo, enquanto os casos 1 e 8, com a segunda menor pressão, e menor pressão analisada, respectivamente, pioraram o resultado sem o termo A_3 no modelo HSM. Todavia, dois casos não apresentaram resultado conforme o esperado. No caso 7, o modelo foi mais sensível para o diâmetro de 1'' do que para a pressão e temperatura

elevada, uma vez que se esperava a melhora do resultado sem o termo de contribuição de sólido. Já caso 5, devido ao seu menor diâmetro experimentado e elevada pressão, se esperava que a ausência do termo A_3 melhorasse o resultado. Os casos 3 e 6, que possuem pressões intermediárias e mesmo diâmetro de 0,5'', apresentaram piora dos resultados retirando-se o termo A_3 .

5.2.4 Avaliação de Sensibilidade do Modelo

Comparando-se todas as análises vistas até agora, ou seja, as figuras 9 a 24, observam-se alguns resultados interessantes. Viu-se que os casos tiveram comportamento diferente em cada análise de sensibilidade realizada. Abaixo, apresenta-se um resumo geral de todos os casos:

- **CASO 1:** devido, principalmente, à pressão reduzida, os efeitos de não-equilíbrio não são esperados, ao contrário da formação de gelo seco, com posterior sublimação, que é representada pelo modelo.
- **CASO 2:** devido, principalmente, à alta pressão, a formação de gelo seco não é esperada. Vê-se que, sem o termo de contribuição de sólidos, os efeitos de não equilíbrio se tornam presentes.
- **CASO 3:** o caso 3, que possui pressões e temperaturas intermediárias, quando comparado com os outros casos, possui igual contribuição entre os termos A_1 e A_2 . Portanto, os efeitos de não-equilíbrio estão presentes na mesma proporção que os efeitos de equilíbrio. Além disso, devido a sua pressão não tão elevada, espera-se a formação de gelo seco.
- **CASO 4:** devido, principalmente, ao diâmetro de 1'', os efeitos de não-equilíbrio não se fazem presentes. Além disso, devido à alta pressão de estagnação, o modelo não prevê a formação de gelo seco.
- **CASO 5:** devido à alta pressão e pequeno diâmetro, esperava-se que o modelo previsse a não formação de gelo seco. No entanto, viu-se que a presença de sólidos é

provável. Além disso, principalmente devido ao diâmetro de $\frac{1}{4}$ "', vê-se que os efeitos de não-equilíbrio são importantes.

- **CASO 6:** devido, principalmente, a sua pressão não tão elevada, a formação de gelo seco é prevista pelo modelo. Para o diâmetro de $\frac{1}{2}$ "', os efeitos de não-equilíbrio tendem a estar presentes no vazamento.

- **CASO 7:** devido, principalmente, à temperatura, que é a maior entres todos os casos, os efeitos de não-equilíbrio são previstos pelo modelo. Todavia, também devido à temperatura e à pressão, não se esperava a formação de sólidos. Como comentado, o diâmetro de 1"', nesse caso, teve mais influência, o que resultou que o termo de contribuição de sólidos se destacasse no modelo.

- **CASO 8:** devido, principalmente, à menor pressão considerada, a presença de gelo seco é prevista pelo modelo. No entanto, também devido à baixa pressão, esperava-se que os efeitos de não-equilíbrio não fossem importantes.

5.3 TEMPERATURA DE SAÍDA

Além da vazão e velocidade do jato de CO_2 , a temperatura de saída é de fundamental importância na posterior modelagem da dispersão da pluma. Para isso, determina-se a temperatura no momento do vazamento, através da equação 4.21. No entanto, para calcular a temperatura T_M , faz-se necessário determinar, através das equações 4.15, 4.18, 4.19 e 4.20, os valores de vazão mássica, vazão mássica específica, velocidade na estagnação e velocidade sônica. Os valores de densidade e calor específico foram retiradas da tabela de funções termodinâmicas, fornecidas por Span e Wagner (1994).

Conclui-se, pelos resultados apresentados na tabela 7, que a equação proposta superestima, em 87,5% dos casos, a temperatura prevista, uma vez que se espera encontrar a temperatura na condição atmosférica (194,64 K). Alguns autores como Benintendi (2014) e Woolley et al. (2011) encontram uma temperatura final até 50K abaixo de 194,64K. A conclusão assumida pelos autores é que a pressão na região *Mach Disc* não corresponde à pressão atmosférica

e, sim, a um pressão inferior a 1 bar. Todavia, de acordo com os resultados do modelo HSM, percebe-se que a pressão na região *Mach Disc* talvez corresponda a uma pressão maior que a atmosférica. Percebe-se pela tabela 5 que a diferença entre a temperatura esperada, 194,64K, e a calculada, T_M , aumenta quanto maior a pressão de estagnação quando comparados os casos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8. O caso 7, que possui uma pressão intermediária, maior diâmetro (1'') e maior temperatura de estagnação, apresentou maior diferença entre a temperatura esperada e a calculada. Pode-se concluir que a temperatura na região *Mach Disc* é função, principalmente, da pressão de estagnação.

Tabela 5: Resultados da temperatura de saída

Caso	P_0 (bar)	T_0 (K)	ρ_0 (kg/m ³)	u_0 (m/s)	u_M (m/s)	c_p (J/kgK)	c_v (J/kgK)	γ_{sat}	T_M (K)	$T_M - 194,64$ (K)	%Desvio
BP											
1	103,4	278,15	950,07	70,79	223,04	778,35	576,76	1,35	195,06	0,42	+0,21
2	155,4	281,15	966,17	98,05	261,04	778,35	576,76	1,35	267,17	72,53	+37,27
3	132,1	284,15	937,80	83,08	251,34	778,35	576,76	1,35	247,70	53,06	+27,26
4	156,9	283,15	957,74	97,05	264,77	778,35	576,76	1,35	274,88	80,24	+41,22
5	156,7	282,65	957,63	98,92	263,28	778,35	576,76	1,35	271,79	77,15	+39,64
SHELL											
6	147,3	282,95	950,74	92,33	258,99	778,35	576,76	1,35	263,00	68,36	+35,12
7	148,8	290,95	895,60	89,18	274,23	778,35	576,76	1,35	294,87	100,23	+51,49
8	81,9	273,00	961,67	60,74	199,23	778,35	576,76	1,35	155,64	-39,00	-20,04

5.4 APLICAÇÃO DO HSM NA DISPERSÃO DO CO₂

De forma a verificar como o modelo de descarga proposto se comporta em um estudo de dispersão de CO₂, o mesmo foi implementado como condição de contorno em uma ferramenta de CFD (Computational Fluid Dynamics).

O código utilizado foi o Open Foam. O solver Reacting Foam foi modificado para tratar dispersão de gases (FIATES e VIANNA, 2016).

O experimento comissionado pelo National Grid e conduzido pela GL Noble Denton foi utilizado como base de comparação. O teste em questão considerou uma liberação de um vaso a 151 bar, 281 K e diâmetro do “furo” de 2”. A liberação foi feita a 3 metros de altura, com vento

de 257 graus e velocidade de 1,79 m/s. Dois pontos de monitoramento da concentração de CO₂ foram localizados, a 80 e 100 metros do ponto de liberação. Maiores informações sobre o experimento podem ser encontradas em Wen et al., 2013.

Primeiramente, escolhe-se, para a aplicação do modelo HSM no estudo da dispersão de dióxido de carbono, o caso 2, que se apresenta bem próximo das condições do experimento realizado por Wen et al., 2013. Para encontrar a velocidade, utiliza-se as equações 4.18, 4.19 e 4.20, de acordo com a seção 4.2 e apêndice A.2. Portanto, a velocidade sônica na região *Mach Disc* é:

$$u_M = 261,04 \text{ m/s}$$

A velocidade do som do CO₂ para condições atmosféricas é igual a 259 m/s. Portanto, mostra-se, novamente, que o modelo HSM é promissor, uma vez que a velocidade encontrada é bem próxima a apresentada por Span e Wagner (1994).

A figura 25 apresenta os resultados da dispersão de CO₂ nos primeiros 42 segundos da liberação. Mostra que a nuvem de gás apresenta, inicialmente, um comportamento ascendente. À medida que a velocidade do jato diminui, a nuvem assume um comportamento descendente, devido ao maior valor da massa específica. Após aproximadamente 30 segundos, a pluma toca o solo. A descrição qualitativa da dispersão da nuvem está de acordo com o esperado para o vazamento de um gás mais denso do que o ar.

A figura 26 compara o transiente da concentração da nuvem em dois pontos de monitoramento a 1 metro do solo e 80 e 100 metros de distância do ponto de liberação. Análise indica uma boa concordância entre os valores calculados pelo modelo HRM, e os dados experimentais para o valor máximo da concentração de CO₂. Por outro lado, os resultados obtidos pelo modelo numérico ocorrem cerca de 20 segundos mais tarde do que os dados experimentais reportados. Acredita-se que essa diferença seja devido à modelagem da camada limite atmosférica (ABL – Atmospheric Boundary Layer) que não foi considerada no modelo (FIATES et al., 2016)

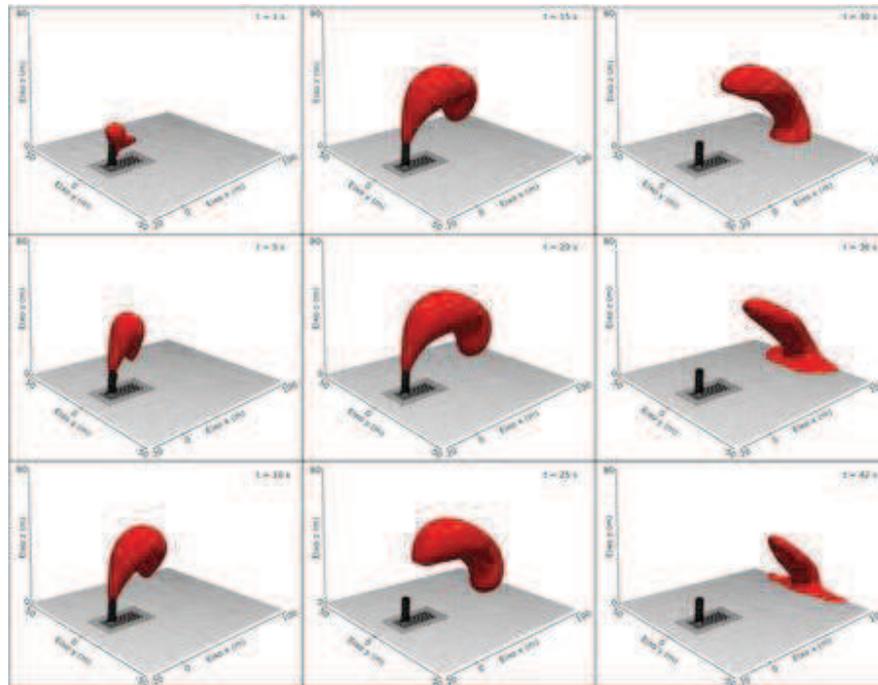


Figura 25: Liberação de CO_2 e dispersão da pluma ao longo do tempo modelada por CFD utilizando o modelo proposto (HSM) como dado de entrada (FIATES et al., 2016)

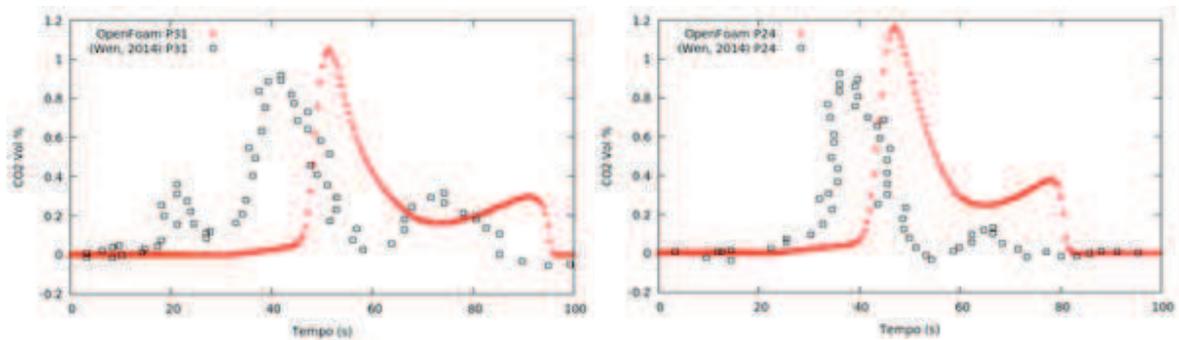


Figura 26: Concentração de CO_2 em dois pontos de monitoramento para sensores a 1 metro do solo e 80 e 100 metros de distância do ponto de liberação. (FIATES et al., 2016)

6 CONCLUSÃO

Utilizando-se uma equação elaborada por Fauske como base, propõe-se um novo modelo, aqui nomeado de “Hybrid Switch Model”. O novo modelo apresentou bons resultados, quando comparado a dados experimentais e modelos da literatura.

Assumindo-se que a vazão mássica é a média entre duas contribuições, “*Equilibrium Flow*” e “*Frozen Flow*”, e que todo sólido sublima rapidamente, o modelo HSM obteve resultados próximos ao dados experimentais, com um desvio médio de 10%. Excetuando-se os casos 1, 2 e 3, encontra-se uma excelente concordância com os valores obtidos nos experimentos apresentando um desvio médio de 3%. Comparando-se agora, o novo modelo proposto, HSM, com o modelo de descarga do software PHAST, conclui-se que em alguns experimentos, como os casos 1 e 4, o modelo HSM se comportou melhor que o utilizado pela DNV.

Separando-se as duas principais contribuições, “*Equilibrium Flow*” e “*Frozen Flow*”, e comparando-as com o modelo HSM completo, conclui-se que, para a maioria dos casos, o melhor resultado foi obtido pelo modelo completo. No entanto, para os casos 1 e 2, o menor desvio apresentado foi utilizando-se apenas a equação A_2 , enquanto para o caso 4 apenas a equação A_1 . Portanto, pode haver uma relação entre as condições de estagnação e o tamanho do orifício do vazamento com os efeitos de não-equilíbrio.

Como apenas poucos dados experimentais foram disponibilizados, a fim de estudar mais a fundo uma possível influência de condições de estagnação e de vazamento, testou-se o modelo HSM variando-se o fator f , utilizando as equações 4.13 e 4.14, e retirando-se o termo de contribuição de sólidos, A_3 , com o intuito de se verificar a sensibilidade do modelo original. Conclui-se que cada parâmetro analisado, ou seja, pressão, temperatura de estagnação e diâmetro do orifício de vazamento, possui diferentes pesos para cada caso. Esses parâmetros influenciam, de alguma maneira, o aparecimento dos efeitos de não-equilíbrio. Para a formação de sólidos, como já visto na literatura, já era previsto que, mudanças nas condições de estagnação e vazamento, influenciariam no surgimento de gelo seco. Essa afirmação foi confirmada nas análises realizadas neste trabalho. Possivelmente, o fator f deve ser função da pressão, temperatura e diâmetro do orifício, embora não foi dado um sentido físico para esse fator.

Para o uso do modelo HSM como termo fonte em softwares como CFD, se faz necessário, a partir da vazão mássica encontrada pela equação 4.15, estimar a velocidade e temperatura de saída do vazamento. Para isso, assume-se que o vazamento se divide em três regiões e que a velocidade e temperatura de saída são calculadas na região onde o número de *Mach* é igual a 1. Nota-se que a equação 4.18 estima a velocidade de saída com boa concordância, uma vez que o valor encontrado é próximo à velocidade do som do CO₂ gás. A velocidade do som para o CO₂ gás a 1 bar e 0°C é igual a 259 m/s.

Uma vez calculada a velocidade u_M , utiliza-se esse valor para o cálculo da temperatura de saída, T_M . Os valores encontrados pela equação 4.21, superestimam a temperatura de saturação à pressão atmosférica previamente esperada, de 194,64K, em 87,5%. Conclui-se que, principalmente, quanto maior a temperatura de estagnação, maior a diferença entre a temperatura esperada, 194,64K, e a calculada. Assim como o fator f , tudo indica que a temperatura e pressão na região *Mach Disc* é influenciada pela pressão e temperatura de estagnação e diâmetro do orifício de vazamento. Todavia, ficou claro no presente trabalho que a pressão de estagnação influencia mais que as outras variáveis no cálculo da temperatura.

Foram realizados cálculos preliminares para dispersão de CO₂ utilizando-se CFD e o modelo proposto como dado de entrada. Dados experimentais de concentração de CO₂ de um experimento comissionado pelo *National Grid* foram utilizados como base para avaliação do desempenho do modelo fonte. Comparação entre os valores calculados se os dados experimentais indicam que o modelo proposto é promissor. A hipótese segunda a qual a energia vibracional provoca o desvio da condição de equilíbrio parece ser razoável, tendo em vista as observações experimentais e a melhora dos resultados teóricos, quando o modelo considera que a energia interna também é função da energia vibracional e não somente da temperatura.

Tendo em vista os resultados de vazão mássica, velocidade e temperatura e, comparando-os com dados experimentais e os da literatura, conclui-se que o modelo HSM desenvolvido neste trabalho é promissor. É de suma importância que o novo modelo proposto, o HSM, seja validado por mais dados experimentais. Além disso, para trabalhos futuros, sugere-se implementar o HSM para outros vazamentos bifásicos ou trifásicos e estudar o sentido físico do fator f .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M., LOWESMITH, B., DE KOEIJER, G., NILSEN, S., TONDA, H., SPINELLI, C., COOPER, R., CLAUSEN, S., MENDES, R., FLORISSON, O. COSHER joint industry project: large scale pipeline rupture tests to study CO₂ release and dispersion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 37, 340-353, April 2015.

AHMAD, M., OSCH, M.B., BUIT, L., FLORISSON, O., HULSBOSCH-DAM, C., SPRUIJT, M., DAVOLIO, F. Study of the thermohydraulics of CO₂ discharge from a high-pressure reservoir. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 19, 63-73, September 2013.

AIKEN, T., & KEMP, B. Capture, transport and storage of CO₂. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, February 2012.

ALLASON, D.; ARMSTRONG, K.; BARNETT, J.; CLEAVER, P., HALFORD, A. Experimental studies of the behaviour of pressurised releases of carbon dioxide. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, nº 158, 142-152, 2012.

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEER. *Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis*, New York, John Wiley & Sons, 2000.

ANGIELCZYK, W., BARTOSIEWICZ, Y., BUTRYMOWICZ, D., & SEYNHAEVE, J.-M. 1-D Modelling of Supersonic Carbon Dioxide Two-Phase Flow Through Ejector Motive Nozzle. In *INTERNATIONAL REFRIGERATION AND AIR CONDITIONING*, 2010, Purdue. Purdue University, School of Mechanical Engineering, 2010, p. 1-8.

BENDIKSEN, K.H., MAINES, D., MOE, R., NULND, S. The dynamic two-fluid model OLGA: Theory and Application. *Society of Petroleum Engineers*, v 6:2, May 1991.

BENINTENDI, R. Non-equilibrium phenomena in carbon dioxide expansion. *Process Safety and Environmental Protection*, v.92, n.1, p. 47-59, January 2014.

BILICKI, Z., & KESTIN, J. Physical aspects of the relaxation model in two-phase flow. *Proceedings of the Royal Society*, A428, p. 379-397, April 1990.

BROWN, S., MARTYNOV, S., MAHGEREFTEH, H., PROUST, C. A homogeneous relaxation flow model for the full bore rupture of dense phase CO₂ pipelines. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 17, p. 349-356, September 2013.

BROWN, S., MARTYNOV, S., MAHGEREFTEH, H., CHEN, S., ZHANG, Y. Modelling the non-equilibrium two-phase flow during depressurisation of CO₂ pipelines. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 30, 9-18, November 2014.

BOTROS, K.K.; HIPPERT JR.; CRAIDY, P. Measuring decompression wave speed in CO₂ mixtures by a shock tube. *Pipeline Int*, v. 16, 22-28, 2013.

CLAUSEN, S.; OOSTERKAMP, A.; STROM, K.L. Despressurisation of a 50 km long 24 inches CO₂ pipeline. *Energy Procedia*, v. 23, 256-265, 2012.

COSHAM, A.; JONES, D.G.; ARMSTRONG, K., ALLANSON, D., BARNETT, J. The decompression behavior of carbon dioxide in the dense phase. *Proceedings of the Biennial International Pipeline Conference*, 447-464, 2012.

DIXON, C.; GANT, S. Validation of dispersion models for high pressure carbon dioxide releases. *Proc. IChemE*, 1-17, 2012.

DOWNAR-ZAPOLSKI, P., BILICKI, Z., BOLLE, L., FRANCO, J. The non-equilibrium relaxation model for one-dimensional flashing liquid flow. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 3, 473-493, June 1996.

DRESCHER, M., VARHOLM, K.; MUNKEJORD, S.T.; HAMMER, M.; HELD, R. Experiments and modelling of two-phase transient flow during pipeline depressurisation of CO₂ with various N₂ compositions. *Energy Procedia*, v. 63, 2448-2457, 2014.

DREW, D.A. Mathematical modelling of two-phase flow. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 15, 261-291, January 1983.

FAUSKE, H., & EPSTEIN, M. Source term considerations in connection with chemical accidents and vapor cloud modelling. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v.1, p. 75-83, January 1988.

FIATES, J., SANTOS, R.R.C., NETO, F.F., FRANCESCONI, A. Z., SIMOES, V., VIANNA S.S.V. An alternative CFD tool for gas dispersion modelling of heavy gas. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 44, 583-593, August 2016.

FIATES, J.; VIANNA S.S.V. Numerical modelling of gas dispersion using OpenFOAM. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 04, 277-293, September 2016.

HARPER, P. Assessment of the major hazard potential of carbon dioxide (CO₂). *Health and Safety Executive*, p.1-28, June 2011.

HILL, T., FACKRELL, E., DUBAL, M., & STIFF, S. Understanding the Consequences of CO₂ Leakage Downstream of the Capture Plant. *Energy Procedia*, v.4, p. 2230-2237, 2011.

HOLT, H. First release of model validation data (BP data) - Overview Report. London: DNV, 2012 .

HOLT, H. Second release of model of validation data (Shell data) - Overview Report. London: DNV, 2012.

HULSBOSCH-DAM, C., SPRUIJT, M., & TRIJSSENAAR-BUHRE, I. Computational fluid dynamics study on two-phase CO₂ dispersion in a neutral atmosphere. 14^o CONFERENCE ON HARMONISATION WITHIN ATMOSPHERIC DISPERSION MODELLING FOR REGULATORY PURPOSES, Greece. Koss, 2011, p. 674-678.

JOHNSON, A., WRIGHT, J., NAKAO, S., MERKLE, C., & MOLDOVER, M. (2000). The effect of vibrational relaxation on the discharge coefficient of critical flow venturis . Flow Measurement and Instrumentation, v.11,n.4, p. 315-327, December 2010.

KOORNNEEF, J., RAMÍREZ, A., TURKENBURG, W., FAAIJ, A. Quantitative risk assessment of CO₂ transport by pipelines - a review of uncertainties and their impacts. Journal of Hazardous Materials, v. 177, 12-27, May 2010.

KRUGER, C., & VINCENTI, W. Introduction to Physical Gas Dynamics . New York: Wiley, 1965.

LEUNG, J. C., & CIOLEK, W. H. Flashing Flow Discharge of Initially Subcooled Liquid in Pipes. Journal of Fluids Engineering, 643-645, September 1994.

LIU, Y-H.; CALVERT, G.; HARE, C.; GHADIRI, M.; MATSUSAKA S. Size measurement of dry ice particles produced from liquid carbon dioxide. Journal of Aerosol Science, v. 48, 1-9, January 2012.

LIU, Y-H.; MARUYAMA, H.; MATSUSAKA S. Agglomeration process of dry ice particles produced by expanding liquid carbon dioxide. Advanced Powder Technology, v. 21, 652-657, 2010.

MARTYNOV, S., BROWN, S., & MAHGEREFTEH, H. An extended Peng-Robinson equation of state for carbon dioxide solid-vapor equilibrium. Greenhouse Gases Science and Technology, v.3, n.2, p. 136-147, April 2013.

MARTYNOV, S., BROWN, S., & MAHGEREFTEH, H. Modelling dry ice formation following rapid decompression of CO₂ pipelines. IChemE Safety & Loss Prevention Special Interest Group Workshop, p. 22-23, 2012.

MARTYNOV, S., BROWN, S., MAHGEREFTEH, H., & SUNDARA, V. Modelling choked flow for CO₂ from the dense phase to below the triple point. International Journal of Greenhouse Gas Control, v.19, n. p. 552-558, November 2013.

MARTYNOV, S., BROWN, S., MAHGEREFTEH, H., SUNDARA, V., CHEN, S., & ZHANG, Y. Modelling three-phase releases of carbon dioxide from high-pressure pipelines. *Process Safety and Environmental Protection*, v.92, n.1, p. 36-46, January 2014.

MAYTAL, B.-Z., ELIAS, E. Two-phase choking conditions of real gases flow at their critical stagnation temperatures and closely above. *Cryogenics*, v.49, n.9, p. 469-481, September 2009.

MOLAG, M., & DAM, C. Modelling of accidental releases from a high pressure CO₂ pipeline. *Energy Procedia*, v.4, p. 2201-2307, April 2011.

MORROW, T.B.; BASS, R.L.; LOCK, J.A. A LPG pipeline break flow model. *Journal of Energy Resources Technology*, 105(3), 379-387, September 1983.

MUNKEJORD, S.T., HAMMER, M. Depressurisation of CO₂-rich mixtures in pipes: two-phase flow modelling and comparison with experiments. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 37, 398-411, June 2015.

MUNKEJORD, S.T., JAKOBSEN, J.P., AUSTEGARD, A., MOLNVIK, M.J. Thermo and fluid dynamical modelling of two-phase multi-component carbon dioxide mixtures. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, 589-596, July 2010.

OKE, A., MAHGEREFTEH, H., ECONOMOU, I., RYKOV, Y. A transient outflow model for pipeline puncture. *Chemical Engineering Science*, v. 58, 4591 - 4604, 2003.

PHAM, L; RUSLI, R. A review of experimental and modelling methods for accidental release behaviour of high-pressurized CO₂ pipelines at atmospheric environment. *Process Safety and Environmental Protection*, 48-84, August 2016.

SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, Inc. 4^a edition, 2006.

SMITH, R. Safety perspective and technical challenges for CO₂ pipelines. *International Pipeline Conference*, October 2010.

SPAN, R., & WAGNER, W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical*, p. 1509-1596, May 1994.

STEWART, B. H., WENDROFF, B. Two-phase flow: models and methods. *Journal of Computational Physics*, v. 56, 363-409, December 1984.

TOESSE, S.; VAAGSAETHER, K.; LUNDBERG, J.; GAATHAUG, A.V.; BJERKETVEDT, D.; NILSEN, S.; JAYARATHNA, C.K. Experimental study of CO₂ releases from a saturated liquid reservoir. *Energy Procedia*, v. 37, 4818-4824, 2013

VAN DEN BOSCH, C.J.H., WETERING, R.A.P.M., Methods for the calculation of physical effects. Yellow Book. Chapter 2. 2005.

WAREING C, WOOLLEY RM, FAIRWEATHER M et al. RANS modelling of sonic CO₂ jets. In: Proceedings of the 7th International Symposium on Turbulence, Heat and Mass Transfer, Palermo (eds Hanjalic K Nagano Y Borello D and Jakirlic S), Italy, 24–27, BegellHouse, Inc., New York, 349–352, September 2012.

WEBBER, D. Generalising two-phase homogeneous equilibrium pipeline and jet models to the case of carbon dioxide. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v.4, p. 356-360, July 2011.

WEN J., HEIDARI. A., XU. B., JIE. H. Dispersion of carbon dioxide from vertical vent and horizontal releases – A numerical study. *Journal of Process Mechanical Engineering*. v. 227 (2), p.125-139, January 2013.

WHITE, F. *Mecânica dos Fluidos*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2011.

WITLOX, H., HARPER, M., & OKE, A. Modelling of discharge and atmospheric dispersion for carbon dioxide releases. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v.22, n.6, p. 795-802, November 2009.

WITLOX, H., HARPER, M., OKE, A., & STENE, J. Validation of discharge and atmospheric dispersion for unpressurised and pressurised carbon dioxide releases. *Process Safety and Environmental Protection*, v.92, n.1, p. 3-16, January 2014.

WITLOX, H., STENE, J., HARPER, M., & NILSEN, S. Modelling of discharge and atmospheric dispersion for carbon dioxide releases including sensitivity analysis for wide range of scenarios. *Energy Procedia*, v.4, p. 2253-2260, 2011.

WOOLEY, R.M., FAIRWEATHER, M., WAREING, C.J., PROUST, C., HEBRARD, J., JAMOIS, D., NARASIMHAMURTHY, V.D., STORVIK, I.E., SKJOLD, T., FALLE, S.A.E.G., BROWN, S., MAHGEREFTEH, H., MARTYNOV, S., GANT, S.E., TSANGARIS, D.M., ECONOMOU, I.G., BOULOUGOURIS, G.C., DIAMANTONIS, N.I. An integrated multi-scale modelling approach for the simulation of multiphase dispersion from accidental CO₂ pipeline releases in realistic terrain. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 27, 221-238, August 2014.

XIE, Q.; TU, R.; JIANG, X; LI, K.; ZHOU, X. The leakage behavior of supercritical CO₂ flow in an experimental pipeline system. *Applied Energy*, v. 130, 574-580, October 2014.

APÊNDICE A

A.1 Cálculo da vazão mássica através do HSM

Com o intuito de exemplificar passo a passo os cálculos realizados no capítulo 5, escolheu-se o caso simulado no software CFD (caso 2 da tabela 5).

Inicialmente, define-se as pressões e temperaturas de estagnação (P_0 e T_0) e no ponto triplo (P_{tr} e T_{tr}):

$$P_0 = 155,40 \text{ bar}$$

$$T_0 = 281,15 \text{ K}$$

$$P_{tr} = 5,18 \text{ bar}$$

$$T_{tr} = 216,59 \text{ K}$$

Os valores dos coeficientes críticos de vazamento no equilíbrio e no “frozen”, C_{eq} e C_{fr} , respectivamente, são constantes para todos os casos, uma vez que se considera o ponto triplo como o ponto final da expansão líquido e vapor.

Primeiramente, para calcular ambos os coeficientes, calculam-se as capacidades caloríficas molares a pressão e volume constantes na temperatura do ponto triplo.

Para o escoamento no equilíbrio, calcula-se o calor específico através da equação empírica B1, segundo Martynov et al. (2013):

$$\begin{aligned} C_{p\text{-equilíbrio}}^{\text{molar}} &= 8,31451 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) (3,259 + 1,356 \times 10^{-3} \times 216,59 \\ & (K) + 1,502 \times 10^{-5} \times 216,59^2 (K) - 2,374 \times 10^{-8} \times 216,59^3 (K) + 1,056 \times 10^{-11} \times 216,59^4 (K)) \\ &= 33,59 \text{ J/mol K} \end{aligned}$$

Para um gás ideal tem-se:

$$C_{v\text{-equilíbrio}}^{\text{molar}} = C_{p\text{-equilíbrio}}^{\text{molar}} - R$$

Logo,

$$C_{v\text{-equilíbrio}}^{\text{molar}} = 33,59 - 8,31451 = 25,27 \text{ J/mol K}$$

Em seguida, se faz necessário o uso do calor específico usando-se as equações:

$$C_{p\text{-equilíbrio}} = \frac{33,59 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \times 1000 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kmol}} \right)}{44,01 \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)} = 763,13 \text{ J/kg K}$$

$$C_{v\text{-equilíbrio}} = \frac{25,27 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \times 1000 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kmol}} \right)}{44,01 \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)} = 574,20 \text{ J/kg K}$$

Para o escoamento “frozen”, tem-se:

$$C_{p\text{-frozen}} = \left(\frac{5}{2} \right) R + R = 661,23 \text{ J/kg K}$$

$$C_{v\text{-frozen}} = \left(\frac{5}{2} \right) R = 472,31 \text{ J/kg K}$$

Como as equações dos coeficientes críticos do vazamento são em função da razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes (γ^{eq} e γ^{fr}), tem-se para o escoamento no equilíbrio e “frozen”:

$$\gamma^{eq} = \frac{763,13}{574,20} = 1,33$$

$$\gamma^{fr} = \frac{661,23}{472,31} = 1,4$$

Portanto, os valores dos coeficientes críticos do vazamento, ζ_{eq} e ζ_{fr} , são respectivamente:

$$\zeta_{eq} = \sqrt{1,33} \left(\frac{1,33+1}{2} \right)^{\frac{(1,33+1)}{2(1-1,33)}} = 0,6724$$

$$\zeta_{fr} = \sqrt{1,4} \left(\frac{1,4+1}{2} \right)^{\frac{(1,4+1)}{2(1-1,4)}} = 0,6847$$

Logo, os termos A_1 e A_2 para o caso 2 da tabela 6 são:

$$A_1 = \left[\frac{216,592 (K) - 281,15 (K)}{(5,1796 - 155,4) (bar) \times 100000 \left(\frac{Pa}{bar} \right)} \right]^{-1} \times \left(\frac{216,592 (K)}{763,15 \left(\frac{J}{kg K} \right)} \right)^{1/2} \times 0,6724 \times \frac{\pi \times 0,01270^2}{4} (m^2)$$

$$= 10,56 \text{ kg/s}$$

$$A_2 = \left[\frac{216,592 (K) - 281,15 (K)}{(5,1796 - 155,4) (bar) \times 100000 \left(\frac{Pa}{bar} \right)} \right]^{-1} \times \left(\frac{216,592 (K)}{661,23 \left(\frac{J}{kg K} \right)} \right)^{1/2} \times 0,6847 \times$$

$$\frac{\pi \times 0,01270^2}{4} (m^2)$$

$$= 11,56 \text{ kg/s}$$

Para a expansão abaixo do ponto triplo, ou seja, para o equilíbrio sólido-vapor, o calor específico à pressão constante na sublimação é calculado pela equação empírica B2, segundo Martynov et al. (2013). A temperatura considerada no cálculo é a temperatura referente ao final da expansão, ou seja, a temperatura à pressão atmosférica.

$$T_{atm} = 194,64 \text{ K}$$

$$C_{p\text{-sublimação}} = -18,3 \times 10^3 + 1360,3 \times 194,64 (K) - 12,152 \times 194,64^2 (K) + 0,05158 \times 194,64^3 (K)$$

$$- 7,7 \times 10^{-5} \times 194,64^4 (K) = 55924,02 \text{ J/kmol K}$$

Transformando para base em massa:

$$C_{p\text{-sublimação}} = \frac{55924,02 \left(\frac{J}{kmol K} \right)}{44,01 \left(\frac{kg}{kmol} \right)} = 1271 \text{ J/kg K}$$

Logo, calcula-se o termo A_3 considerando-se que:

$$P_{atm} = 1,01325 \text{ bar}$$

tem-se:

$$A_3 = \left[\frac{194,64 (K) - 216,592 (K)}{(1,01325 - 5,1796) (bar) \times 100000 \left(\frac{Pa}{bar} \right)} \right]^{-1} \times \left(\frac{194,64 (K)}{1271 \left(\frac{J}{kg K} \right)} \right)^{1/2} \times \frac{\pi \times 0,01270^2}{4} (m^2) = 0,9408 \text{ kg/s}$$

Portanto, tem-se a vazão mássica no vazamento somando o termo A_3 com a média entre os termos A_1 e A_2 .

$$\dot{m} = \left[\left(\frac{10,56 + 11,55}{2} \right) + 0,9408 \right] = 12,00 \text{ kg/s}$$

Segundo Witlox et. al 2013, o valor experimental para esse caso é igual a 11,41 kg/s. Logo, o desvio entre o modelo e os dados experimentais é:

$$\%Desvio_{HSM} = \frac{|11,41 - 12|}{11,41} = 5,2\%$$

Para o caso do experimento da realizado por Wen et al., 2013, basta modificar o diâmetro do furo para 2''. O resultado para esse diâmetro (2'') é igual a **191,95 kg/s**.

A.2 Cálculo da velocidade no vazamento

Primeiramente, calcula-se a vazão mássica específica, G , e a velocidade inicial, u_1 , representadas pelas equações 4.18 e 4.19.

$$G = \frac{12 \text{ kg/s}}{\frac{\pi \times 0,01270^2}{4} (m^2)} = 94729,21 \text{ kg/sm}^2$$

$$u_1 = \frac{G}{\rho_1} = \frac{94729,21 \text{ kg/sm}^2}{966,17 \text{ kg/m}^3} = 98,05 \text{ m/s}$$

O valor da massa específica foi encontrado de acordo com Span e Wagner (1994).

Considerando que a pressão na região *Mach Disc* é igual a atmosférica, tem-se, utilizando a equação 4.18, a velocidade sônica do vazamento igual a:

$$u_M = 98,05 \text{ m/s} + \frac{(155,4 - 1)(\text{bar}) \times 100000 \left(\frac{\text{Pa}}{\text{bar}}\right)}{94729,21 \text{ kg/sm}^2} = 261,04 \text{ m/s}$$

Para o caso do experimento da realizado por Wen et al., 2013, basta utilizar o valor de vazão mássica igual $191,95 \text{ kg/s}$ e diâmetro do furo de 2". O resultado para essas condições também é igual a $261,04 \text{ m/s}$.

A.3 Cálculo da temperatura de saída no vazamento

Para a simulação no software CFD, além da vazão mássica, faz-se necessário estimar a temperatura de saída no momento do vazamento. Para isso, usa-se o equacionamento apresentado no capítulo 4.3.

$$\gamma_{sat} = 1,33$$

$$R_{gas} = 188,92 \text{ m}^2/\text{s}^2 \text{K}$$

$$u_M = 261,04 \text{ m/s}$$

$$T_M = \frac{261,04^2}{188,92 \times 1,33} = 271,20 \text{ K}$$

APÊNDICE B

Para encontrar os valores de calor específico necessários para utilizar as equações 4.4, 4.5, 4.10 e 4.12, Martynov et.al (2013) propôs duas equações empíricas baseadas na equação de estado de Peng-Robinson para determinar $C_{p\text{-equilíbrio}}^{\text{molar}}$ e $C_{p\text{-sublimação}}^{\text{molar}}$ em J/molK e J/kmolK:

$$C_{p\text{-equilíbrio}}^{\text{molar}} = R(3,259 + 1,356 \times 10^{-3} T_{tr} + 1,502 \times 10^{-5} T_{tr}^2 - 2,374 \times 10^{-8} T_{tr}^3 + 1,056 \times 10^{-11} T_{tr}^4) \quad (B.1)$$

$$C_{p\text{-sublimação}}^{\text{molar}} = -18,3 \times 10^3 + 1360,3 T_{atm} - 12,152 T_{atm}^2 + 0,05158 T_{atm}^3 - 7,7 \times 10^{-5} T_{atm}^4 \quad (B.2)$$

em que T_{atm} indica temperatura atmosférica.

