DANIEL JOSÉ DE OLIVEIRA FERREIRA

MODELAGEM DE CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA KRAFT

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Song Won Park

São Paulo
2013

Dedico essa tese aos meu pais
Eudith de Araújo Oliveira
Gercy Albis Ferreira

Agradecimentos

A Deus

À Família

Raquel Kelly de Oliveira Ferreira
Iracema Albis de Araújo
Edson Ferreira de Araújo
Joaquim Natalício Ferreira
Célia Rodrigues de Araújo
Antônio Augusto Araújo
Fabiano Augusto Araújo dos Reis

Ao meu orientador
Song Won Park

Ao co-orientador
Marcelo Cardoso

Ao Engenheiro
Juan Harold de Sosa Arnao

Aos professores
Guenther Carlos Krieger Filho
Gallo LeRoux

Às pessoas especiais
Keila Mara Magalhães
Aldo Hinojosa Calvo
Alfredo José Carranza Ortopea
Ana Carvalho
Antônio Lenda
Bárbara Borges Fernandes
Brenno Santos Leite
Bruna Bronhara
Franklin David Rincon
Débora Miranda
Fabiana Sanches

Ísis Santos Costa
Luiz Natividad NuñesApaza
Maria Verônica Carranza Ortopea
Marta Magda Dornelles
Nilza Rosa da Silva
Patrícia Araújo Pantoja
Patrícia Sasaki
Priscila Paixão Lenda
Rochelle Vignoli Fujimoto
Silvio Sasaki
William Seiji Maejima
Wonder Alexandre Luz Alves
Zoraia Moura da Silva

À família que me acolheu no começo dessa jornada
Maria da Conceição Mourão
Elias Oliveira Gonçalves
Henrique Mourão Pires
Heloísa Mourão Oliveira Gonçalvez

Ao Departamento de Engenharia Química da USP

Ao Departamento de Engenharia Química da UFMG

À ESSS

RNC – Rede Nacional de Combustão

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

RESUMO

O avanço da capacidade do processamento dos computadores e do desenvolvimento de métodos numéricos tem proporcionado ferramentas de modelagem, projeto e otimização cada vez mais eficientes para a constante melhoria de caldeiras de recuperação química Kraft. Dentre as técnicas utilizadas, os modelos CFD abrangentes tem sido empregados nos últimos anos para representar a operação da caldeira de recuperação considerando o maior número possível processos vinculados ao escoamento dos gases de combustão. O presente trabalho busca desenvolver um modelo CFD abrangente considerando o escoamento turbulento dos gases de combustão, o arraste das gotas de licor, a combustão homogênea dos voláteis em fase gasosa, as etapas de combustão heterogênea do licor preto e uma representação simplificada do leito carbonizado. Os resultados se mostraram coerentes com o comportamento apresentado na literatura. A simulação do modelo permite análise dos projetos e das operações da caldeira.

ABSTRACT

The advance of computer processing power and the development of numerical methods promote more efficient tools for modeling, design and optimization aiming to increase improvements in Kraft recovery boilers. Among the available techniques, the comprehensive CFD models have been applied in the last years to represent the recovery boiler operation considering as much as possible processes linked with flue gas flow. The objective of present work is the development of a comprehensive CFD model considering turbulent flue gas flow, black liquor droplets drag, volatiles homogeneous combustion in gas phase, the steps of heterogeneous black liquor combustion and the simplified interaction between flue gas flow and char bed. The results have good agreement with boiler behavior presented in the literature. The simulation of the comprehensive model allows the analysis of design and operations of the boiler.

SUMÁRIO

Lista de Figuras x
Lista de Tabelas xvi
Lista de Símbolos xix
Lista de Abreviaturas xxviii

1. Introdução 1
1.1. O processo Kraft 1
1.2. A unidade de recuperação química 3
1.3. Caldeira de recuperação de licor preto 4
1.3.1. Alimentação de ar 8
1.4. Modelagem e simulação da caldeira de recuperação 13
1.5. Objetivos 15
1.6. Estrutura do texto 15
2. Revisão da Literatura 17
2.1. Modelos de fluidodinâmica computacional das caldeiras de recuperação química 17
2.2. Breve revisão sobre os perfis de temperatura e composição química 25
3. Modelagem da caldeira de recuperação química 39
3.1. Modelo abrangente 40
3.2. Equações de conservação e transporte 42
3.3. Modelos de turbulência 48
3.3.1. Modelos RANS 49
3.4. Combustão homogênea em fase gasosa 56
3.4.1. Modelo de dissipação das escalas turbilhonares (*Eddy Dissipation Model*, EDM) 59
3.5. Combustão heterogênea do licor preto 63
3.5.1. Secagem 68
3.5.2. Volatilização 71
3.5.3. Queima do carbonizado do licor 75
3.6. Radiação 76

3.6.1. Modelo de Monte Carlo 79
3.6.2. Aproximação P_1 81
3.6.3. Método das Transferências Discretas 82
3.7. Acoplamento bifásico 85
3.7.1. Trajetória das gotas de licor preto 85
3.7.2. Escoamento multifásico de fase dispersa 86
3.7.3. Acoplamento entre fases 87
3.7.4. Modelos para o arraste de particulados 95
3.7.5. Distribuições de tamanhos 103
3.8. Leito carbonizado 104
3.8.1. Estrutura básica 105
3.8.2. Reações químicas no interior do leito e na camada limite 109
4. Métodos de elaboração do modelo da caldeira de recuperação química 111
4.1. A caldeira de recuperação II da Cenibra 112
4.2. Geometria 114
4.3. Modelo de turbulência 119
4.4. Modelo e mecanismos de combustão 120
4.5. Modelo de radiação 121
4.6. Modelo de acoplamento de fases 122
4.7. Distribuição de tamanhos das gotas 123
4.8. Leito carbonizado 123
4.9. Malha computacional 124
4.10. Condições de contorno 131
4.10.1. Domínio computacional 131
4.10.2. Combustão 132
4.10.3. Licor preto e mistura de gases para a combustão 141
4.10.4. Escoamento da fase particulada 142
4.10.5. Visualização dos resultados 143
5. Resultados e discussão 147
5.1. Escoamento isotérmico 147
5.2. Inserção das partículas sob escoamento isotérmico 155
5.3. Combustão homogênea dos voláteis 159

5.4. Radiação 172
5.5. Combustão heterogênea do licor preto 180
5.6. O modelo abrangente 191
6. Conclusões 196
7. Referências bibliográficas 200

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Representação simplificada esquemática do processo Kraft de produção de papel e celulose.	2
Figura 1.2	Representação esquemática de uma caldeira de recuperação química.	5
Figura 1.3	Localização dos níveis de entrada de ar e de alimentação de licor preto numa caldeira de recuperação.	6
Figura 1.4	Sequencia das etapas envolvidas na queima do licor preto dentro da fornalha de uma caldeira de recuperação.	7
Figura 1.5	Arranjo do ar secundário alimentado em duas paredes opostas.	9
Figura 1.6	Placa de espalhamento usada na injeção de licor preto.	11
Figura 1.7	Localização da injeção de licor e dos ares primário, secundário, terciário e quaternário em uma caldeira de recuperação.	13
Figura 2.1	Comparação das frequências de objetos de estudo em trabalhos de CFD em caldeiras de recuperação química.	38
Figura 3.1	Interação e troca de informações entre os processos físico-químicos presentes numa caldeira de recuperação química.	41
Figura 3.2	Esquema dos componentes inseridos em um modelo abrangente.	43
Figura 3.3	Representação esquemática das regiões de atuação dos modelos k-ε e k-ω no modelo SST adotado no presente trabalho.	55
Figura 3.4	Principais etapas da queima da gota de licor preto com representação da variação do seu tamanho.	65
Figura 3.5	Trajetórias das gotas de licor em função do tamanho.	86
Figura 3.6	Tipos de acoplamento bifásico em função das influências entre o escoamento do fluido e as partículas.	88
Figura 3.7	Esquema representativo das regiões de escoamento disperso denso e diluído de um *spray* de fase dispersa líquida numa fase contínua gasosa.	89

Figura 3.8	Diagrama simplificado das variáveis afetadas pelos acoplamentos de massa, quantidade de movimento e energia.	91
Figura 3.9	Localização das camadas ativa e inativa na estrutura do leito carbonizado.	107
Figura 3.10	Troca de gases entre o leito e o escoamento da caldeira de recuperação através da superfície da camada ativa e camada limite.	109
Figura 3.11	Reações químicas presentes na camada ativa e suas respectivas trocas com o escoamento e a camada inativa.	110
Figura 4.1	Etapas de construção do modelo CFD compreensível para a queima de heterogênea de licor preto na caldeira de recuperação química enumerando as simulações e submodelos estudados	111
Figura 4.2	Representação geométrica tridimensional da caldeira de recuperação II da Cenibra..	115
Figura 4.3	Figura 4.3: Representação geométrica em vista lateral da caldeira de recuperação II da Cenibra com suas respectivas dimensões.	116
Figura 4.4	Disposição entrelaçada das portas de entrada dos ares secundário e terciário, posição dos injetores de licor e do formato e altura do leito carbonizado (vista frontal).	117
Figura 4.5	Detalhes do desenho em vista frontal da região de alimentação dos ares primário, secundário, terciário e da alimentação de licor da caldeira.	118
Figura 4.6	Detalhes do leito carbonizado no fundo da caldeira em vista inferior.	119
Figura 4.7	Ilustração global de: a) subdomínios utilizados para a criação da malha computacional utilizada nas simulações CFD visualizada por b) vértices de elementos transparentes e c) faces opacas de elementos.	126
Figura 4.8	Vistas isométricas e lateral das diversas regiões onde as densidades das malhas são pré-definidas na caldeira de recuperação.	129
Figura 4.9	Malha superficial não estruturada na região próxima às alimentações de ar e de licor na fornalha.	130

Figura 4.10 Corte vertical da malha volumétrica finalizada com detalhes na região inferior da fornalha para simulação CFD da caldeira de recuperação. 131

Figura 4.11 Estratégia de simulação da queima heterogênea de licor preto baseada em seus processos químicos utilizando o mecanismo Air Methane WD2. 133

Figura 4.12 Estratégia de simulação da queima heterogênea de licor preto baseada em seus processos químicos utilizando o mecanismo Air Methane WGS. 134

Figura 4.13 Planos horizontais e vertical usados na visualização dos resultados. 144

Figura 4.14 Iso-superfícies representativas dos componentes horizontais da velocidade dos gases na caldeira. 146

Figura 5.1 Perfis de velocidades e campos vetoriais dos gases de combustão em plano vertical sob regime a) laminar e regime turbulento representado pelos modelos b) k-ε e c) SST. 148

Figura 5.2 Perfis de velocidades e campos vetoriais dos gases de combustão no nível de alimentação do ar secundário sob regime a) laminar e regime turbulento representado pelos modelos b) k-ε e c) SST. 150

Figura 5.3 Perfis de velocidades e campos vetoriais dos gases de combustão nos níveis de alimentação de ar terciário sob regime a) laminar e regime turbulento representado pelos modelos b) k-ε e c) SST. 152

Figura 5.4 Iso-superfícies de 2,5 m/s dos gases de combustão no interior da caldeira de recuperação sob regime a) laminar e regime turbulento representado pelos modelos b) k-ε e c) SST. 154

Figura 5.5 Campos vetoriais e perfis de velocidade verticais para simulações isotérmicas dos gases de combustão na caldeira de recuperação a) sem e b) com a inserção de gotas de licor preto. 156

Figura 5.6 Perfis de velocidade horizontais para simulações isotérmicas dos gases de combustão na caldeira de recuperação a) sem e b) com a inserção de gotas de licor preto. 157

Figura 5.7 Iso-superfícies de 2,5 m/s dos gases de combustão no interior da caldeira de recuperação a) sem e b) com a inserção de gotas de licor preto. 158

Figura 5.8 Trajetórias de 90 partículas representativas a) coloridas com uma escala contínua de diâmetro e b) visualizadas com tamanhos representados por esferas e as localizações mais frequentes de queda das gotas no leito. 159

Figura 5.9 Campos vetoriais verticais de velocidade para simulações sob a) escoamento isotérmico e considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* b) WD1, c) WD2 e d) WGS. 160

Figura 5.10 Perfis horizontais de velocidade nos níveis de ar secundário e terciário para simulações sob a) escoamento isotérmico e considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* b) WD1, c) WD2 e d) WGS. 161

Figura 5.11 Perfis verticais de temperatura para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS. 162

Figura 5.12 Perfis horizontais de temperatura nos níveis de ar secundário e terciário para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS. 163

Figura 5.13 Perfis verticais de CH_4 para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS. 165

Figura 5.14 Perfis verticais de O_2 para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS. 166

Figura 5.15 Perfis verticais de H_2O para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS. 167

Figura 5.16 Perfis verticais de CO_2 para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS. 169

Figura 5.17 Perfis verticais de CO para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD2 e b) WGS. 170

Figura 5.18 Perfil vertical de H_2 para a simulação de combustão homogênea representada pelo mecanismo *Air Methane* WGS. 171

Figura 5.19 Campos vetoriais de velocidade e perfis verticais de temperatura para simulações de combustão homogênea a) sem radiação e com radiação representada por b) aproximação P_1 e c) Método das Transferências Discretas. 174

Figura 5.20 Perfis verticais de gradiente de entalpia e intensidade de radiação para simulações de combustão homogênea a) sem radiação e com radiação representada por b) Aproximação P_1 e c) Método das Transferências Discretas. 177

Figura 5.21 Campos vetoriais, perfis de velocidade verticais e trajetórias representativas de gota para simulações de queima de licor preto na caldeira de recuperação utilizando os mecanismos de combustão homogênea *Air Methane* a) WD2 e b) WGS. 181

Figura 5.22 Perfis de verticais de temperatura e intensidade de radiação para simulações de queima de licor preto na caldeira de recuperação utilizando os mecanismos de combustão homogênea *Air Methane* a) WD2 e b) WGS. 183

Figura 5.23 Perfis verticais de fração mássica de a) CH_4, b) CO e c) O_2 para simulação de combustão heterogênea de licor preto na caldeira de recuperação. 186

Figura 5.24 Perfis verticais de fração mássica de a) CO_2, b) H_2O e c) H_2 para simulação de combustão heterogênea de licor preto na caldeira de recuperação. 187

Figura 5.25 Trajetórias para 90 partículas representativas coloridas com a fração mássica de licor cru e superfície do leito carbonizado colorida com a fração volumétrica média de licor para simulações de queima heterogênea do licor com a combustão homogênea dos voláteis representada pelos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS. 188

Figura 5.26 Trajetórias para 90 partículas representativas coloridas com a fração mássica de carbonizado e superfície do leito carbonizado colorida com a fração volumétrica média de licor para simulações de queima heterogênea do licor com a combustão homogênea dos voláteis representada pelos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS. 189

Figura 5.27 Trajetórias para 90 partículas representativas coloridas com a fração mássica de cinzas e superfície do leito carbonizado colorida com a fração volumétrica média de licor para simulações de queima heterogênea do licor com a combustão homogênea dos voláteis representada pelos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS. 190

Figura 5.28 Renderizações volumétricas de a) CH_4, b) O_2 e c) CO com 90 trajetórias representativas de licor da simulação de queima heterogênea do licor preto na caldeira de recuperação. 192

Figura 5.29 Renderizações volumétricas de a) H_2, b) H_2O e c) CO_2 com 90 trajetórias representativas de licor da simulação de queima heterogênea do licor preto na caldeira de recuperação. 193

Figura 5.30 Vistas das paredes a) direita e traseira e b) esquerda e frontal de renderizações volumétricas de temperatura com 90 trajetórias representativas de licor da simulação de queima heterogênea do licor preto na caldeira de recuperação. 194

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Histórico da evolução dos trabalhos de CFD em caldeiras de recuperação química.	33
Tabela 3.1	Classificação dos problemas de combustão.	39
Tabela 3.2	Principais modelos RANS.	49
Tabela 3.3	Modelos de combustão e suas respectivas características de simulação.	59
Tabela 3.4	Reações químicas dos mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS para combustão homogênea do CH_4 contidos na biblioteca do **Ansys CFX 13**.	63
Tabela 3.5	Espécies químicas discriminadas por etapa da análise imediata para o licor preto e sua respectiva simplificação de acordo com a ASTM D (1984).	67
Tabela 3.6	Análise química C-H-N do licor preto baseada nas percentagens mássicas de voláteis e carbono fixo de **Marklund e Gebart (2007)** de acordo com a ASTM D.	68
Tabela 3.7	Frações molares e mássicas dos principais gases liberados durante a volatilização do licor em diferentes publicações.	74
Tabela 3.8	Resumo das quantidades comparadas nos acoplamentos bifásicos de massa, quantidade de movimento e energia.	94
Tabela 3.9	Propriedades físicas do leito carbonizado e do fundido resultante.	106
Tabela 4.1	Dados de operação da caldeira de recuperação II da Cenibra.	113
Tabela 4.2	Dados de projeto da fornalha da caldeira de recuperação II da Cenibra.	113
Tabela 4.3	Dados de projeto da caldeira de recuperação II da Cenibra.	114
Tabela 4.4	Descrição dos subdomínios para a geração da malha superficial com seus respectivos tamanhos de elementos e localizações.	125

Tabela 4.5	Parâmetros de densidade da malha utilizada nos subdomínios da caldeira de recuperação.	128
Tabela 4.6	Condições de contorno inseridas na simulação em regime permanente da caldeira de recuperação.	132
Tabela 4.7	Propriedades dos materiais sólidos simples.	135
Tabela 4.8	Propriedades do material auxiliar Mistura Binária.	135
Tabela 4.9	Propriedades e análises químicas do material HC Fuel.	136
Tabela 4.10	Parâmetros da reação de combustão incompleta do CH_4.	137
Tabela 4.11	Parâmetros da reação de combustão incompleta do CO	137
Tabela 4.12	Parâmetros da reação de combustão incompleta do CH_4.	137
Tabela 4.13	Parâmetros da reação de CO *Water Shift* 1.	138
Tabela 4.14	Parâmetros da reação de CO *Water Shift* 2.	138
Tabela 4.15	Parâmetros da reação formação de H_2O.	138
Tabela 4.16	Parâmetros usados na elaboração da reação Consumo para a combustão heterogênea do licor preto.	140
Tabela 4.17	Parâmetros dos modelos de turbulência, combustão e radiação utilizados nas simulações em regime permanente da caldeira de recuperação.	141
Tabela 4.18	Frações mássicas do material Mistura utilizadas nas condições de contorno para a simulação da combustão da caldeira de recuperação.	142
Tabela 4.19	Propriedades físicas para a fase dispersa licor usada na simulação da caldeira de recuperação.	142
Tabela 4.20	Especificações da simulação para o arraste de particulados por acoplamento em via única da caldeira de recuperação.	143
Tabela 4.21	Descrição das localizações dos planos utilizados na visualização dos perfis de velocidade dos gases na caldeira de recuperação.	144
Tabela 5.1	Valores de temperatura máxima para cada mecanismo de combustão homogênea testado.	164

Tabela 5.2 Frações mássicas de CH_4, O_2, H_2O e CO_2 na saída do domínio computacional para cada mecanismo de combustão homogênea testado. 172

Tabela 5.3 Temperaturas máximas para simulações de combustão homogênea na caldeira de recuperação sem radiação e com a radiação considerada pela Aproximação P_1 e pelo Método das Transferências Discretas (DTM). 176

Tabela 5.4 Temperaturas máximas obtidas nos casos simulados considerando a combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS sem e com combustão heterogênea das gotas de licor preto. 184

Tabela 5.5 Valores de excesso de ar calculados para os casos simulados considerando a combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS sem e com combustão heterogênea das gotas de licor preto. 185

Lista de símbolos

Variáveis utilizadas na descrição das equações de conservação

t	Tempo	[s]
u_i	Componente i da velocidade vetorial u; $u_1 = u$; $u_2 = v$; $u_3 = w$	[m/s]
u	Componente da velocidade na direção x	[m/s]
v	Componente da velocidade na direção y	[m/s]
w	Componente da velocidade na direção z	[m/s]
S	Termo fonte	[-]
g	Aceleração da gravidade	9,8 [m/s^2]
U	Energia interna	[J]
E_t	Energia total	[J]
Q	Calor	[J]
W	Trabalho	[J]
h	Entalpia	[J]
h_0,h_{tot}	Entalpia total	[J]
c_p	Capacidade calorífica a pressão constante	[J/℃.kg]
T	Temperatura	[K]
p	Pressão	[Pa]
k	Condutividade térmica	[W/mK]
Pr	Número de Prandtl	[-]
S_ϕ	Termo fonte para a variável ϕ na fase contínua	[-]
$S_{p\phi}$	Termo fonte para a variável ϕ na fase particulada	[-]
S_{mom}	Termo fonte de quantidade de movimento	[-]
S_E	Termo fonte de energia	[-]
S_I	Termo fonte da espécie química i	[-]
Y_i	Fração mássica da espécie química i	[-]
Sc	Número de Schimidt	[-]
R_k	Taxa de progresso de uma reação elementar k	[mol/s]

Varáveis utilizadas na descrição dos modelos de turbulência

k	Energia cinética turbulenta	[m^2/s^2]
$\overline{u}$	Velocidade média	[m/s]
u'	Flutuação da velocidade	[m/s]
S_{ij}	Tensor taxa de deformação média do elemento fluido	[-]
a_1	Constante ajustável do modelo k-ω	[-]
F_2	Função de blendagem	[-]
P_k	Produção da energia cinética turbulenta	[m^2/s^2]

Variáveis utilizadas na descrição da combustão homogênea em fase gasosa

Da	Número de Damköhler	[-]
R_{fuel}	Taxa de consumo de combustível	[mol/s]
R_{ox}	Taxa de consumo de oxidante	[mol/s]
$R_{prod,i}$	Taxa de produção do produto i	[mol/s]
A	Constante ajustável do modelo EDM	[-]
B	Constante ajustável do modelo EDM	[-]

Variáveis utilizadas na descrição da combustão heterogênea do licor preto

T_g	Temperatura da fase gasosa em torno da gota de licor	[°C]
T_p	Temperatura da gota	[°C]
A	Área superficial da gota	[m^2]
R_t	Resistência à transferência térmica	[C/W]
h'	Coeficiente aparente de troca térmica externa	[W/°C m^2]
D_p	Diâmetro da gota	[m]
k_{gota}	Condutividade térmica aparente da gota	[W/°C m^2]
q_r	Fluxo de calor por radiação entre a gota e a vizinhança	[W/m^2]
h_c	Coeficiente de transferência de calor por convecção	[W/°C m^2]
T_{ps}	Temperatura da superfície da gota	[°C]
m_0	Massa inicial da gota	[kg]

T_{sec}	Temperatura aproximada da gota no final da secagem	[°C]
$T_{p,0}$	Temperatura inicial da gota	[°C]
ΔH	Entalpia de vaporização da água	[J/kg]
$Y_{ss,0}$	Fração mássica inicial de sólidos secos	[-]
T_{vol}	Temperatura final de volatilização	[°C]
Q_{vol}	Calor total necessário para a volatilização	[J]
m_{ls}	Massa de sólidos no licor	[kg]
m_{cr}	Massa de carbonizado ao final da volatilização	[kg]
ΔH_{vol}	Entalpia de volatilização	[J/kg]
T^*_g	Temperatura da fase gasosa em torno da gota com combustão dos voláteis	[°C]
X_{O2}	Fração molar de O_2	[-]
$\Delta H_{com,vol}$	Entalpia de combustão dos voláteis	[J/kg]
c_P	Capacidade calorífica do licor	[J/°C.kg]
$c_{P,g}$	Capacidade calorífica da fase gasosa	[J/°C.kg]

Variáveis utilizadas na descrição da radiação

q_r	Fluxo térmico por radiação	[J/s]
q'''	Geração de calor por unidade de tempo e volume	[J/m^{3}s]
I	Intensidade de radiação	[W/m^2.sr]
r	Comprimento da trajetória de um feixe de radiação	[m]
s	Direção da trajetória de um feixe de radiação	[°]
I_b	Intensidade de radiação emitida	[W/m^2.sr]
N_θ, N_ϕ	Número de feixes em que um hemisfério é dividido	[-]
S	Função fonte	[-]

I_0	Intensidade inicial de radiação de um feixe	[W/m^2.sr]
Q_{si}	Fluxo térmico por radiação emitido pela superfície de um elemento	[J/m^{2}s]
A_i	Área superficial de um elemento interno do domínio computacional	[m^2]

Variáveis utilizadas na descrição do acoplamento bifásico

M_d	Massa gerada pela fase dispersa devido à evaporação	[kg/s]
M_c	Fluxo de massa na fase contínua através de um volume	[kg/s]
L	Aresta de um cubo usado no cálculo de acoplamento de fases	[m]
n	Número de partículas por unidade de volume de L^3	[-]
m	Taxa de evaporação de uma partícula	[kg/s]
u	Velocidade instantânea do escoamento	[m/s]
D_d	Força de arraste devido à presença da fase dispersa em L^3	[N]
Mom_c	Quantidade de movimento da fase contínua	[N]
d	Diâmetro da partícula	[m]
v	Velocidade da partícula	[m/s]
H_d	Troca de energia entre as fases dispersa e contínua	[J/s]
E_c	Fluxo de energia da fase contínua na ausência de fase dispersa	[J/s]
Nu	Número de Nusselt	[-]
k_c	Condutividade térmica da fase contínua	[W/(m.K)]
T_d	Temperatura da fase dispersa	[K]
T_c	Temperatura da fase contínua	[K]
Stk	Número de Stokes	[-]
u_{rel}	Velocidade relativa	[m/s]

A_{cd}	Área de contato entre as fases	[m^2]
d_d	Diâmetro da partícula da fase dispersa	[m]
Re_{cd}	Número de Reynolds interfásico	[-]
Pr_{cd}	Número de Prandtl	[-]
c_{pc}	Capacidade calorífica da fase contínua	[J/°C.kg]
$D_{A,c}$	Difusividade cinemática de A na fase contínua	[m^2/s]
$Y_{A,c}$	Fração mássica de A na fase contínua	[-]
$S_{A,c}$	Termo fonte de A na fase contínua	[-]
$S_{M,c}$	Termo fonte de quantidade de movimento devido a forças externas na fase contínua	[-]
N_p	Número de partículas que compõe a fase dispersa	[-]
M_c	Forças interfásicas atuando na fase contínua devido à fase dispersa	[N]
M_{cd}	Força interfásica na interfase entre as fases	[N]
F_D	Força de arraste	[N]
V_d	Volume da partícula	[m^3]
r_d	Raio da partícula	[m]
A	Área da partícula projetada na direção principal do escoamento	[m^2]
D	Magnitude da força de arraste do escoamento	[N]
C_D	Coeficiente de arraste	[-]
u_T	Velocidade terminal	[m/s]
M	Número de Morton	[-]
Eo	Número de Eotvos	[-]
$d_{p,m}$	Diâmetro médio da fase particulada	[m]
$d_{p,84\%}$	Diâmetro correspondente a 84% do acumulado da distribuição	[m]
d_M	Diâmetro da mediana da distribuição	[m]

Variáveis utilizadas na descrição do leito carbonizado

$X_{S,\ total}$	Concentração total de enxofre no fundido	[mol/L]
X_{SO4}	Concentração total de sulfato no fundido	[mol/L]

Nomenclatura das densidade de malha

ar1	Nível de alimentação do ar primário ao redor do leito carbonizado	[m,-,m]
ar2	Nível das 12 portas de ar secundário	[m,-,m]
injetores	Nível das 9 portas de injeção de licor preto	[m,-,m]
ar3	Nível das 12 portas de ar terciário	[m,-,m]
inter3	Região de transição entre o nível superior de ar terciário e a densidade meio	[m,-,m]
meio	Região entre a densidade inter3 e nariz	[m,-,m]
nariz	Superfícies pertencentes ao nariz da caldeira	[m,-,m]

Símbolos gregos

Variáveis utilizadas na descrição das equações de conservação

ρ	Densidade	[kg/m^3]
Γ	Coeficiente de difusão	[m^2/s]
ϕ	Propriedade genérica avaliada	[-]
μ	Viscosidade molecular	[Pa.s]
μ_t	Viscosidade turbulenta	[Pa.s]
δ_{ij}	Delta de Kronecker	[-]
$\Gamma_{i,eff}$	Coeficiente de difusão efetiva da espécie i	[m^2/s]
ν_{kI}'	Coeficiente estequiométrico da espécie i como reagente da reação k	[-]
ν_{kI}"	Coeficiente estequiométrico da espécie i	[-]

como produto da reação k

Varáveis utilizadas na descrição dos modelos de turbulência

ϕ	Variável genérica de interesse	[-]
$\overline{\phi}$	Média temporal de ϕ	[-]
ϕ'	Flutuação de ϕ	[-]
ε	Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta	[m^2/s^3]
τ_{ij}	Tensor das tensões de Reynolds	[$kg/m.s^2$]
$C_{1\varepsilon}$	Constante ajustável da família de modelos k-ε	[-]
$C_{2\varepsilon}$	Constante ajustável da família de modelos k-ε	[-]
C_{μ}	Constante ajustável da família de modelos k-ε	[-]
σ_k	Constante ajustável da família de modelos k-ε e k-ω	[-]
σ_{ε}	Constante ajustável da família de modelos k-ε e k-ω	[-]
ω	Frequência turbulenta	[s^{-1}]
β^*	Constante ajustável do modelo k-ω	[-]
β_1	Constante ajustável do modelo k-ω	[-]
β_2	Constante ajustável do modelo k-ω	[-]
γ_1	Constante ajustável do modelo k-ω	[-]
$\sigma_{\omega,1}$	Constante ajustável do modelo k-ω	[-]
$\sigma_{\omega,2}$	Constante ajustável do modelo k-ω	[-]
γ_2	Constante ajustável do modelo k-ω	[-]

Variáveis utilizadas na descrição da combustão homogênea em fase gasosa

ν'_{fuel}	Coeficiente estequiométrico do combustível	[-]
ν'_{ox}	Coeficiente estequiométrico do oxidante	[-]
$\nu''_{prod,i}$	Coeficiente estequiométrico do produto na reação	[-]
$\overline{\rho}$	Densidade média	[kg/m^3]

Variáveis utilizadas na descrição da radiação

Φ_d	Função de dissipação viscosa	[-]
κ	Constante relacionada à fração da radiação absorvida	[-]
σ_s	Constante relacionada à fração da radiação espalhada	[-]
Ω	Ângulo de direcionamento de um feixe *ray tracing*	[°]
θ	Ângulo azimutal	[°]
ϕ	Ângulo polar	[°]

Variáveis utilizadas na descrição do acoplamento bifásico

τ_V	Tempo médio de resposta da quantidade de movimento da partícula em relação ao escoamento	[s]
τ_c	Tempo médio de resposta da quantidade de movimento das partículas em relação às suas colisões	[s]
Π_{massa}	Adimensional de relação do acoplamento de massa	[-]
$\Pi_{momento}$	Adimensional de relação do acoplamento de quantidade de movimento	[-]
$\Pi_{energia}$	Adimensional de relação do acoplamento de energia	[-]

ρ_c	Densidade da fase contínua	[kg/m^3]
ρ_d	Densidade da fase dispersa	[kg/m^3]
$\overline{\rho_c}$	Densidade média da fase contínua	[kg/m^3]
τ_ϕ	Tempo associado à transferência de ϕ entre fases	[s]
τ_m	Tempo associado à transferência de massa entre fases	[s]
τ_{mom}	Tempo associado à transferência de quantidade de movimento entre fases	[s]
τ_T	Tempo associado à transferência de energia entre fases	[s]
γ_d	Fração volumétrica da fase dispersa	[-]
γ_d	Fração volumétrica da fase contínua	[-]
μ_c	Viscosidade molecular da fase contínua	[Pa.s]
λ_c	Condutividade térmica da fase contínua	[W/m.K]
Γ_{cd}	Coeficiente de difusão entre fases	[m^2/s]
μ_{mix}	Viscosidade molecular da mistura de fases	[Pa.s]
σ	Tensão superficial	[N/m]

Variáveis utilizadas na descrição do leito carbonizado

$\eta_{redução}$	Eficiência de redução	[%]

Listas de abreviaturas

CFD	*Computational Fluid Dynamics*	Fluidodinâmica Computacional
IPST	*Institute of Paper Science and Technology*	-
COMO-PR	*Badcock & Wilcox Combustion Model for Process Recovery Boiler*	-
ACERC	*Advanced Combustion Engineering Research Center*	-
DNS	*Direct Numerical Simulation*	Simulação Numérica Direta
RANS	*Reynolds Averaged Navier-Stokes*	Média de Reynolds de Navier-Stokes
RNG k-ε	*Renormalizating Group k-ε model*	Grupo de Renormalização
RSM	*Reynolds Stress Model*	Modelo das Tensões de Reynolds
SST	*Shear Stress Transport Model*	Modelo do Transporte das Tensões de Cisalhamento
LES	*Large Eddy Simulation*	Simulação de Grandes Escalas
PDF	*Probabilistic Density Function*	Função de Densidade Probabilística
EDM	*Eddy Dissipation Model*	Modelo de dissipação das escalas turbilhonares
FRC	*Finite Rate Chemistry*	Taxa Química Finita
BMV	*Burning Velocity Model*	Modelo da Velocidade de Queima
ASTM	*American Society for Testing and Materials*	Associação Americana para Testes em Materiais
DTM	*Discrete Transfer Method*	Método das Transferências Discretas

Cenibra	-	Celulose Nipo-Brasileira S/A
PCS	-	Poder Calorífico Superior

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, segundo dados estimados pela **Associação Brasileira de Celulose e Papel** (**Bracelpa, 2011**), cerca de 14 milhões de toneladas de celulose branqueada foram produzidas em 2011 sendo que em torno de 95 % proveem do processo químico Kraft (85% eucalipto de fibra curta e o restante de fibra longa). O presente capítulo apresenta uma breve descrição do processo de polpação Kraft, da unidade de recuperação do licor preto e, mais especificamente, da caldeira de recuperação, objeto de estudo dessa tese. Em seguida são introduzidos os objetivos do presente trabalho e uma descrição da estrutura da Tese.

1.1. O processo Kraft

Hugh Burgess e Charles Watt descobriram e desenvolveram o processo de polpação da madeira e registraram sua patente em 1853. Em 1866 começou a operar a primeira unidade industrial baseada nesse processo. Em 1879 foi desenvolvido o processo Kraft pelo químico alemão Carl Dahl que consiste na polpação química de cavacos de madeira da qual se obtém a polpa de celulose a partir de um meio alcalino à base de sulfeto de sódio (N_2S) e hidróxido de sódio (NaOH). A unidade de produção de celulose via processo Kraft nasceu em 1885 na fábrica Munksjo, Suécia (**Vakkilainen, 2000**). Uma fábrica que emprega o processo Kraft é constituída de duas unidades principais. A primeira é responsável pela produção da polpa de celulose e papel. A segunda é a de recuperação e utilidades, cujas funções são:

- Recuperar e regenerar os compostos químicos para obter novamente o licor branco, composto basicamente de sulfeto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH);
- Fornecer água, vapor, energia elétrica e ar comprimido para o processo em geral, além de tratar os efluentes.

A interação destas duas unidades faz com que o processo Kraft possa ser considerado um processo fechado com reciclo. Uma representação simplificada do processo Kraft (**Ferreira, 2007**) é apresentada na Figura 1.1.

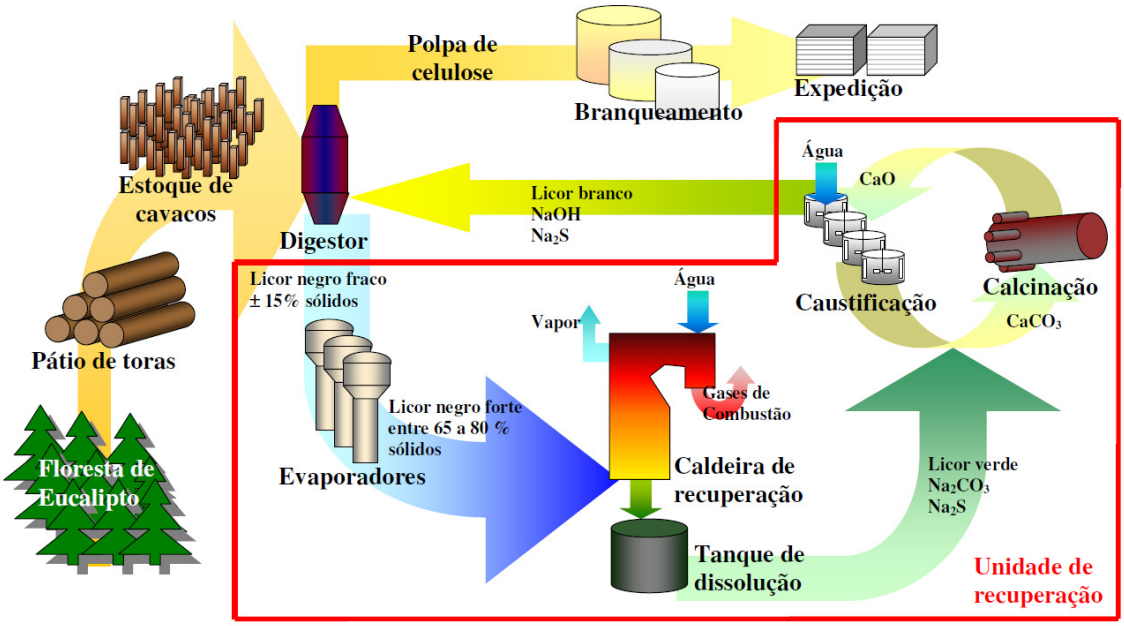

Figura 1.1: Representação simplificada esquemática do processo Kraft de produção de papel e celulose. Fonte: (**Ferreira, 2007**).

Boa parte do sucesso comercial do processo Kraft se deve à redução do sulfato a sulfeto de forma mais econômica devido ao desenvolvimento de práticas de operação e projetos de fornalhas que reduzem os custos de operação em relação a outros processos de produção de celulose e papel. Outra vantagem do processo Kraft está na obtenção de qualidade superior de brancura, resistência e de outras propriedades a baixo custo de produção do papel fabricado. Fato é que o processo Kraft é competitivo à custa de um investimento maior na fábrica devido ao custo de caldeiras de recuperação, da ordem de US$ 350 a US$ 400 milhões, dentro de um custo total de equipamentos de processo de recuperação e utilidades (evaporadores, tanques, forno de cal, caustificadores, filtros lavadores e espessadores, sistema de particulados como precipitadores eletrostáticos) em torno de US$ 850 milhões. A capacidade da caldeira de recuperação é cada vez maior ao longo dos anos, por volta de 5500 ton sólidos secos/dia gerando 22,7 MWh/dia por co-geração (suficiente para

comparação, equivalente a 77,3% do consumo de energia uma cidade com cerca de 600 mil habitantes[1]), e com produção de 17105 ton vapor/dia e 2612,50 ton fundidos/dia (principalmente sulfeto e carbonato de sódio). Para se ter uma ideia da importância de uma caldeira de recuperação dentro do processo Kraft, em uma fábrica de produção de cerca de 2700 ton celulose/dia, uma queda na operação desta caldeira obriga a parada completa da fábrica e cada hora de parada resulta em uma paralização de receita de 120 mil dólares. Considerando que uma parada não programada geralmente leva 150 horas de parada à retomada completa, significa 18 milhões de dólares comprometidos no caso de falha em operação. Geralmente estas falhas são relacionadas a algum aspecto de operação interna da fornalha. Assim tem-se uma noção da necessidade de entender melhor o projeto e a operação de uma caldeira de recuperação química.

1.2. A unidade de recuperação química

A unidade de recuperação dos reagentes de polpação é composta de três etapas principais:

i) evaporação da água do licor preto em evaporadores de múltiplo efeito e (super)concentradores até uma concentração de sólidos para permitir sua queima na caldeira;

ii) queima em caldeira de recuperação da matéria orgânica e reações de redução dos compostos contendo sódio presentes no licor, seguida da dissolução dos fundidos em tanque de licor verde e;

iii) caustificação e calcinação, para a obtenção do hidróxido de sódio (NaOH) a partir do carbonato de cálcio (Na_2CO_3), utilizando equipamentos apagadores de cal, caustificadores, filtros, e recuperação de CaO em forno rotativo de cal.

[1] Dados do município de Uberlândia, MG, CEMIG 2003 e IBGE 2005.

O licor diluído com teor de sólidos de, aproximadamente, 16 % é concentrado por meio de evaporadores de múltiplos efeitos até uma concentração em torno de 75 a 80 % de sólidos (**Costa, 2004).**

A caldeira de recuperação tem as seguintes funções:

- produção de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S) através da redução do sulfato de sódio (Na_2SO_4);
- geração de vapor como resultado do aproveitamento da energia liberada pela combustão para co-geração de energia elétrica;
- incineração da matéria orgânica presente no licor.

Ao queimar o licor na região inferior da fornalha, o carbonato e o sulfeto de sódio formados são fundidos ("*smelt*") e fluem para o tanque de dissolução. A solução obtida neste tanque contendo Na_2S e Na_2CO_3 recebe o nome de licor verde.

O licor verde é encaminhado para a etapa de caustificação, em que é tratado com uma suspensão concentrada de hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$, para precipitar o carbonato de cálcio formado e também gerar hidróxido de sódio, produzindo o licor branco a ser utilizado novamente no digestor.

O carbonato de cálcio formado é alimentado em forno rotativo para reagir, a uma temperatura de aproximadamente 1170°C, formando endotermicamente óxido de cálcio e dióxido de carbono.

A solução obtida de NaOH-Na_2S é o licor branco de cozimento que é utilizado no digestor, completando assim, o ciclo da recuperação.

1.3. Caldeira de recuperação de licor preto

A caldeira de recuperação representa, sozinha, até 20% dos custos da instalação de uma fábrica de papel e celulose (**Brewster, 2007**) e, caso sejam

considerados os gastos relacionados com a planta de geração de energia, evaporação, recaustificação e outros processos envolvidos com a operação dessa, o custo sobe para 50% do investimento da instalação de uma planta. Tais características fazem dela um equipamento que merece muita atenção por parte dos pesquisadores e engenheiros de processo. Uma caldeira de recuperação de licor preto possui duas regiões importantes:

- fornalha ou zona de combustão do licor;
- parte superior da caldeira, região dos acessórios (superaquecedores, balões e economizadores) ou região de transferência de calor convectiva.

A Figura 1.2 mostra um esquema representativo de uma caldeira de recuperação moderna ilustrando as princpais regiões, o nariz da caldeira e a localização das entradas de ar e dos injetores de licor. A estrutura denominada nariz da caldeira, delimita a fronteira entre a fornalha e a região dos acessórios. A Figura 1.3 a localização dos níveis de alimentação de ar para uma caldeira moderna.

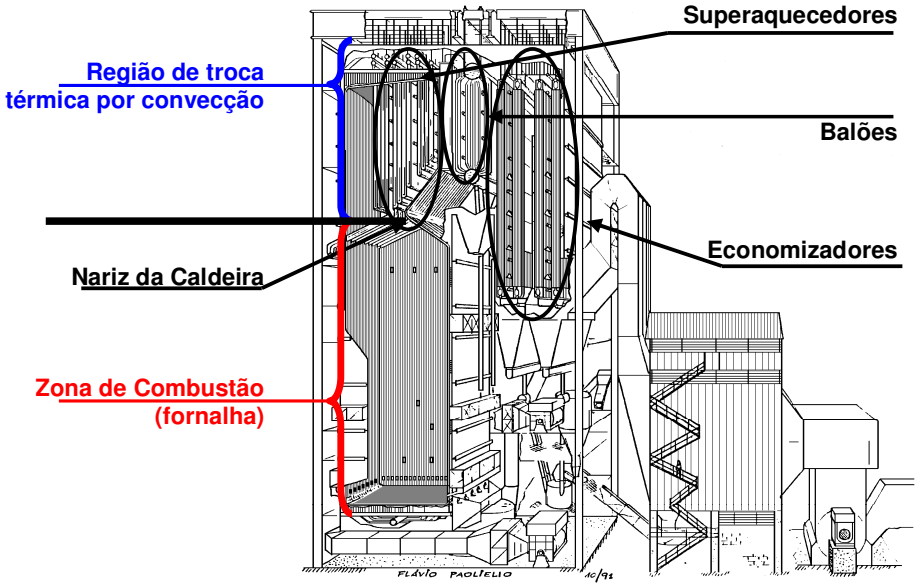

Figura 1.2: Representação esquemática de uma caldeira de recuperação química. Fonte: (**Paolielio *et al.* 2002**).

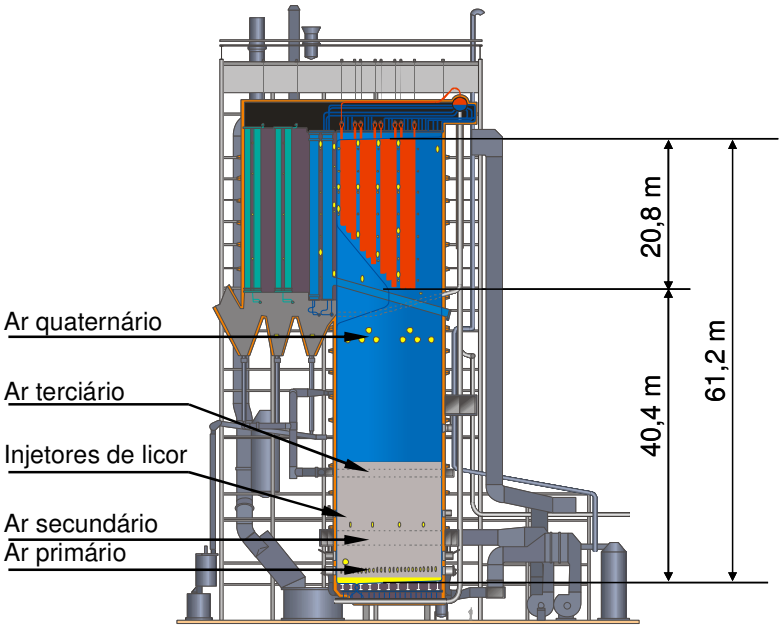

Figura 1.3: Localização dos níveis de entrada de ar e de alimentação de licor preto numa caldeira de recuperação. Fonte: (**Ribeiro *et al.*, 2007**).

A combustão do licor envolve três etapas: secagem, liberação de compostos voláteis (pirólise) e a combustão do carbonizado acima e/ou na camada externa do leito carbonizado. A interalção do ar primário com esta camada de leito é responsável pela criação do ambiente redutor que promove a recuperação dos sais de sódio. A Figura 1.4 ilustra um esquema das etapas da combustão do licor na parte inferior da caldeira, ou seja, região da fornalha.

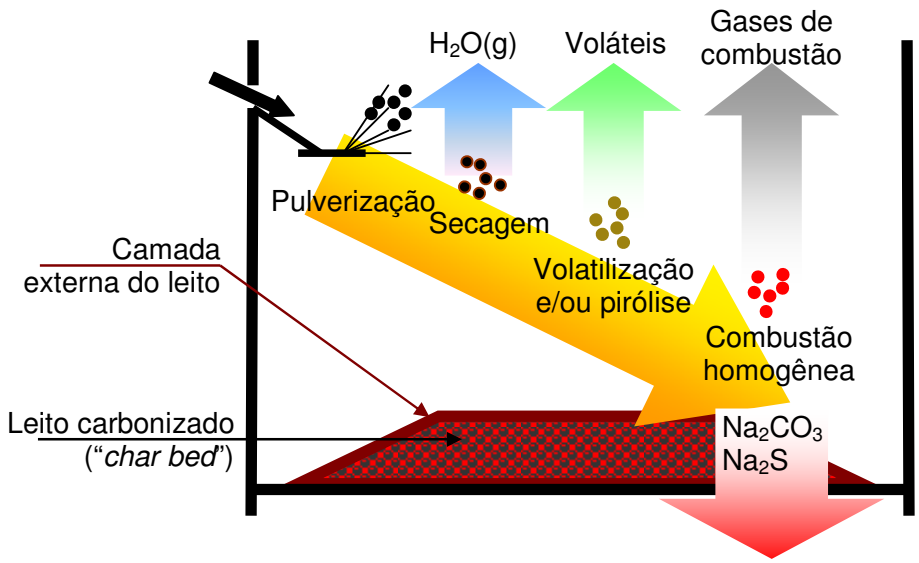

Figura 1.4: Sequencia das etapas envolvidas na queima do licor preto dentro da fornalha de uma caldeira de recuperação.

O licor preto é injetado na forma de gotas na caldeira, com teor de sólidos entre 60 a 85%. Na região ao redor da pulverização do licor ocorre a etapa de "secagem" do combustível. O tamanho dessas gotas é de grande importância em sua queima. Gotas maiores e com teor elevado de água umedecem o leito carbonizado causando o apagamento e/ou pequenas explosões locais onde essas caem que podem prejudicar a estabilidade do escoamento dos gases de combustão na fornalha. Gotas menores passam rapidamente pelas etapas da combustão e são facilmente arrastadas para cima, não volatilizando na região inferior da fornalha, o que pode prejudicar a recuperação dos compostos inorgânicos e favorecendo a deposição de particulados nos superaquedores.

A pirólise ocorre logo após a fase de secagem e é promovida por reações irreversíveis de degradação térmica da matéria orgânica dos sólidos contidos no licor preto. Tanto a liberação de voláteis quanto a queima de carbonizado do licor ocorrem em temperaturas elevadas, superiores a 200℃, produzindo gases de combustão e material particulado poroso que pode cair no leito carbonizado ou se depositar nas paredes ou demais tubulações da caldeira. A etapa de redução ocorre na camada externa do leito carbonizado, também chamada de camada ativa, onde é obtido o fundido (*smelt*), contendo principalmente carbonato e sulfeto de sódio.

Existem basicamente duas regiões de combustão do licor. A primeira localizada acima da pulverização do licor onde ocorre a combustão dos gases combustíveis, produzidos na pirólise do licor preto. As reações preponderantes nesta região, são a de oxidação de monóxido de carbono e dos gases de enxofre, respectivamente. Na segunda região, localizada na camada ativa do leito, o carbonizado do licor retido no material particulado inicia sua queima (reações de conversão do carbonizado do licor em CO e CO_2), fornecendo o calor necessário para as reações de redução.

1.3.1. Alimentação de ar

A alimentação do ar de combustão é dividida em três ou quatro níveis, sendo denominados de primário, secundário, terciário e até quaternário em algumas caldeiras mais modernas. Cada nível de ar é descrito nas sessões a seguir.

Ar Primário

O ar primário é alimentado em torno de 100 a 150 portas de entrada distribuídas nas quatro paredes da parte inferior da fornalha, próximo à base do leito carbonizado. É provavelmente o nível de alimentação que possui menor variedade de arranjos, localização e elevação de suas portas de entrada de ar ao se comparar diferentes caldeiras de recuperação. Normalmente, é localizado a cerca de 1 a 2 m acima do fundo da caldeira e é o principal responsável pela oxidação do carbonizado do licor na camada externa do leito (**Ferreira et al., 2010**). Os principais objetivos do ar primário são:

- assentar o leito carbonizado a uma distância segura das paredes da fornalha ao mesmo tempo que molda seu formato;
- manter a temperatura do leito adequada para as reações desejadas de combustão e redução;
- fornecer oxigênio para a combustão homogênea na camada externa do leito carbonizado, proporcionando o ambiente redutor na região interna do leito;

Ar secundário

Em caldeiras de alimentação em três níveis, o ar secundário tem se mostrado a maior influência na operação do equipamento. Dentre as principais funções do ar secundário podemos citar:

- definir a altura do leito;
- fornecer oxigênio para a combustão completa do licor preto;
- promover a oxidação do CO residual e dos gases voláteis produzidos na pirólise.

As entradas de ar secundário se encontram entre o nível de ar primário o nível de alimentação de licor, posicionadas de forma a promover melhor mistura de suas respectivas correntes de fluxo. Com o número bem menor de suas portas de alimentação, o arranjo e o posicionamento destas influenciam no arraste de particulados da região central da fornalha à zona de troca térmica por convecção. O arranjo mais comum, ilustrado na Figura 1.5, é de um número reduzido de portas distribuídas, sob um ou dois níveis, em duas paredes opostas da fornalha colocadas de forma que fiquem entrelaçadas. Tal arranjo evita a formação de uma corrente de fluxo preferencial que proporciona arraste de material particulado para a região dos acessórios de troca térmica. Outro arranjo muito comum, consiste na distribuição das portas de entrada de forma a promover o escoamento tangencial de ar (**Adams *et al.*, 1997**).

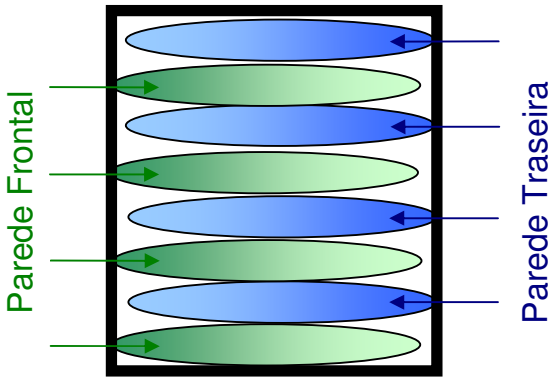

Figura 1.5: Arranjo do ar secundário alimentado em duas paredes opostas.

Injetores de Licor

O nível dos injetores de licor preto é situado entre os ares secundário e terciário. Os injetores são projetados e posicionados de forma que a inserção de licor espalhe as gotas, suas respectivas trajetórias sejam suficientemente longas para que todas as etapas da combustão ocorram e que não haja fluxo ascendente de partículas parcialmente queimadas acima do ar terciário.

Por se tratar de um fluido não newtoniano tixotrópico com alto teor de sólidos, o licor preto é de difícil transporte e possui a tendência de permanecer similar a uma pasta, o que torna difícil o uso de queimadores como os da queima de finos de carvão ou óleos combustíveis. Sendo assim, os injetores de licor são consideravelmente simples com as seguintes funções:

- Inserir o licor na profundidade ideal no interior da fornalha;
- Formar gotas de licor do tamanho ideal para o processo de combustão;
- Espalhar homogeneamente as gotas formadas na fornalha e sobre o leito carbonizado.

O tipo mais comum de injetor de licor é a placa de espalhamento. Consiste basicamente numa tubulação inclinada estreita o suficiente para que a corrente de injeção tenha quantidade de movimento elevada, porém larga o bastante para que o transporte do licor seja possível. Ao final dessa tubulação, já no interior da fornalha, há uma placa plana também inclinada, em relação à tubulação de licor preto, na qual a corrente de licor deve colidir de forma violenta o suficiente para que ocorra seu espalhamento na forma de gotas, mesmo que não esféricas, no interior da fornalha. A Figura 1.6 ilustra, de forma simplificada, o tipo mais comum de placa de espalhamento usada para a injeção do licor na fornalha. Obs. Ilustração desenhada no software Solid Works baseada em **Mikkulainen *et al.* (2007)** e **Mikkulainen *et al.* (2010)**.

Figura 1.6: Placa de espalhamento usada na injeção de licor preto.

Ar terciário

O ar terciário tem como principais funções o fornecimento de oxigênio para completar a combustão dos gases e promover a mistura homogênea dos mesmos. Dentre os arranjos de ar terciário, destacam-se três principais:

- portas de entrada em paredes opostas com posicionamento entrelaçado, similar ao arranjo apresentado para o ar secundário;
- arranjo tangencial;
- arranjo concêntrico.

O arranjo de ar terciário mais comumente encontrado apresenta portas de entrada em paredes opostas posicionadas de forma entrelaçada.

Ar quaternário

De acordo com **Adams *et al.* (1997),** o uso de alimentação de ar quaternário é mais comum em caldeiras com maior capacidade de queima, tanto na maior vazão de alimentação de licor quanto no maior teor de sólidos (superior a 75% de sólidos secos). Maior inserção de sólidos implica em maior consumo de voláteis e de carbonizado do licor, levando a mais formação de cinzas, o que exige uma fornalha maior e, consequentemente, uma caldeira maior. Ainda de

acordo com **Adams *et al.* (1997)**, o uso de ar quaternário é aconselhável para caldeiras cuja altura seja acima de 60 m devido ao grande espaço “vazio” formado entre o nível de ar terciário e o nariz da caldeira.

As principais funções do ar quaternário são:

- impedir a passagem de material particulado para a região superior da caldeira;
- fornecer oxigênio para uma queima complementar e;
- reduzir a emissão de poluentes atmosféricos.

Normalmente situado logo abaixo do nariz da caldeira e localizada em duas paredes opostas da fornalha, essa alimentação ajuda a garantir que a fornalha fique com as temperaturas mais elevadas e que a parte superior da caldeira apresente temperaturas menores. Dessa forma, além de proteger os superaquecedores e as demais tubulações de temperaturas muito elevadas, também previne emissões de SO_2, HCl, CO e NO_X (**Walsh *et al.* 1998**).

A Figura 1.7, ilustra a disposição dos quatro níveis de alimentação de ar e de injeção do licor em uma caldeira de recuperação química desenhada no software Solid Works baseada em **Ferreira *et al.* (2010)**.

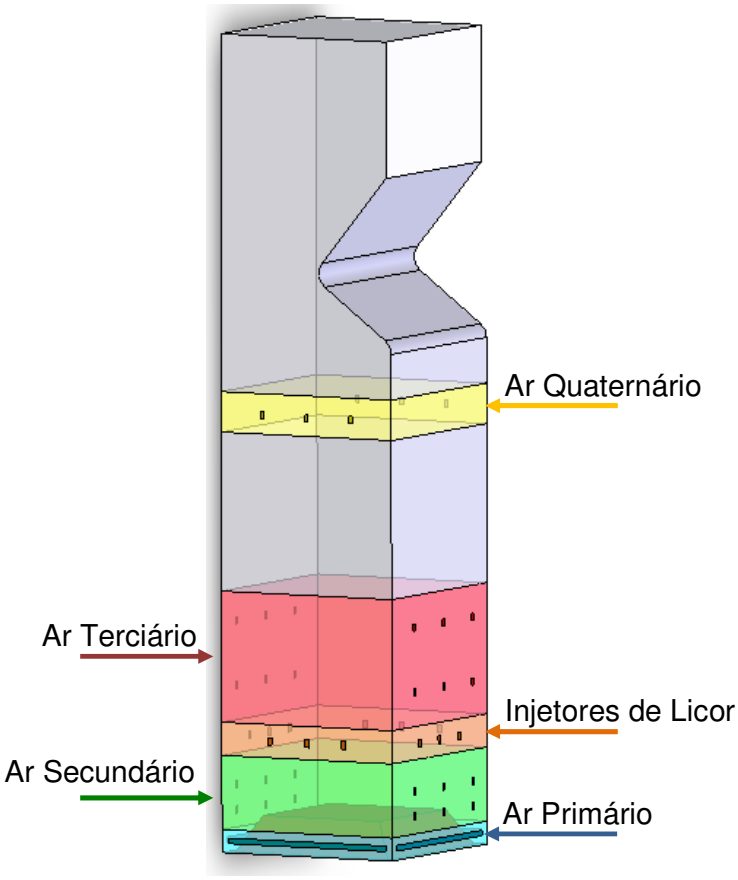

Figura 1.7: Localização da injeção de licor e dos ares primário, secundário, terciário e quaternário em uma caldeira de recuperação.

1.4. Modelagem e simulação da caldeira de recuperação

Mesmo envolvendo uma série de processos paralelos complexos, a operação da caldeira de recuperação química é, de fato, predominantemente uma combustão heterogênea confinada. Essencialmente, sua modelagem é de um processo de combustão cujos objetivos envolvem (**Kuo, 1986**):

- Simular processos de combustão e desenvolver capacidade preditiva para seu comportamento sob várias condições de operação;
- Ajudar na interpretação e entender o fenômeno da combustão;
- Evitar a execução de experimentos caros e difíceis;
- Auxiliar no planejamento de experimentos;

- Ajudar a estabelecer a influência individual de parâmetros nos processos de combustão.

O estado da arte da avaliação e monitoramento do sistema de recuperação de licor baseado em análises do tipo “caixa preta” já se encontra bastante sedimentado e vem sendo utilizado com resultados para caldeiras em geral. No entanto, o acompanhamento do que acontece dentro do equipamento tem se popularizado nos últimos anos devido ao aumento de demandas por operações do equipamento em condições extremas.

Uma das alternativas para a avaliação do que acontece no interior da uma caldeira é uso de fluidodinâmica computacional (CFD – *Computational Fluid Dynamics*). Através de simulações numéricas do escoamento envolvendo trocas térmicas, mistura de componentes gasosos, reações químicas e multifásicas (arraste de material particulado) para um domínio matemático que represente a geometria da caldeira de interesse, é possível avaliar e interpretar uma grande quantidade dos processos físico-químicos ligados ao escoamento dos gases de combustão que ocorrem no interior do equipamento.

Devido à grande complexidade dos processos envolvidos na operação de uma caldeira de recuperação, a identificação de cada processo envolvido e suas respectiva influências demanda o desenvolvimento de metodologia científica baseada na comparação e na interpretação de resultados provenientes de casos operacionais.

Para o presente trabalho, foi definido que a simulação numérica da caldeira de recuperação de licor preto será realizada por meio do desenvolvimento de um modelo abrangente ou compreensivo (ambas traduções livre do inglês, *Comprehensive Model*). A estratégia de construção do modelo abrangente consiste no uso de um bloco principal que troque informações com todos outros blocos específicos para cada fenômeno físico-químico escolhido. Os principais processos que ocorrem na caldeira de recuperação a serem estudados separadamente são:

- escoamento turbulento dos gases de combustão;
- combustão de voláteis;
- arraste de particulados;
- dinâmica de queima da gota de licor preto e;
- combustão e recuperação no leito carbonizado.

Nesse trabalho, os resultados utilizados nas análises são provenientes de experimentos numéricos gerados por CFD cujo desenvolvimento das simulações por si só já exige a formulação de uma metodologia de construção do modelo abrangente. Para que ocorra a inserção de cada processo no modelo compreensivo global, é necessário que cada processo tenha sido devidamente simulado, interpretado e avaliado.

1.5. Objetivos

O principal objetivo do presente trabalho é desenvolvimento do modelo CFD abrangente para representar a combustão heterogênea do licor preto na caldeira de recuperação considerando as seguintes etapas de sua queima:

- Secagem da gota;
- Liberação de voláteis e queima dos mesmos;
- Consumo do carbonizado do licor da pirólise.

Como objetivo secundário, está a simulação e avaliação de diferentes estratégias de alimentação de ar para a caldeira através do uso do modelo abrangente desenvolvido.

1.6. Estrutura do texto

Para atender aos objetivos propostos, o presente trabalho foi desenvolvido em diversas etapas apresentadas de acordo com a estrutura ilustrada a seguir:

Capítulo 2: Revisão da literatura de trabalhos de CFD em caldeira de recuperação de licor preto. Os trabalhos são apresentados cronologicamente

classificando publicações de modelagem de fenômenos passíveis de aplicação em CFD, simulações de caldeira de recuperação ou de processos envolvidos na operação de uma caldeira e modelos CFD abrangentes de caldeiras de recuperação. Também é apresentada uma revisão cronológica do uso dos perfis de temperatura e composição química em simulações CFD de caldeiras de recuperação química.

Capítulo 3: Modelagem da caldeira de recuperação de licor preto. Apresenta o conceito de modelo abrangente. Descreve tanto os fenômenos físico-químicos ocorrentes na operação do equipamento quanto as estratégias e modelos usados para representá-los.

Capítulo 4: Simulação da caldeira de recuperação química. Descreve os modelos utilizados, as condições de contorno e a construção de cada etapa do modelo CFD abrangente para a caldeira de recuperação de licor preto.

Capítulo 5: São apresentados os resultados referentes aos testes de modelos e estratégias de representação de cada etapa da construção do modelo abrangente.

Capítulo 6: São discutidas as conclusões obtidas dos resultados do modelo abrangente.

Capítulo 7: Revisão bibliográfica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Modelos de fluidodinâmica computacional das caldeiras de recuperação química

O uso de fluidodinâmica computacional em caldeiras de recuperação química pode ser classificado cronologicamente. Seu avanço esteve mais relacionado ao aumento da capacidade computacional com o passar do tempo do que ao surgimento de novos desafios operacionais do processo de recuperação na produção de celulose e papel.

A partir de 1989 se inicia a primeira época de trabalhos que irão resultar em modlos CFD para a caldeira de recuperação de licor preto. Em 1992 já surge uma das primeiras vocações da técnica em caldeiras de recuperação: a investigação de estratégias de alimentação de ar. Devido a significativos avanços na capacidade computacional, desenvolvimento de métodos matemáticos de solução de equações diferenciais mais eficazes e maiores investimentos por parte dos pesquisadores de caldeiras de recuperação, houve um grande avanço nos trabalhos de modelagem.

Uma segunda fase de modelos CFD pode ser representada pelos trabalhos entre 1993 a 1996. Os modelos publicados a partir dessa época contam com algumas características em comum: uso de códigos computacionais próprios dedicados ou do software comercial FLUENT (Ansys Inc.) com representação da turbulência pelo modelo k-ε padrão. Ocorre também um desenvolvimento paralelo de modelagens numéricas de fenômenos isolados dos mais variados processos das caldeiras de recuperação.

Na terceira etapa, 1997 a 2003, fenômenos antes estudados de forma isolada foram englobados em modelos abrangentes. De acordo com **Eaton *et al.* (1999)**, os modelos abrangentes utilizam submodelos para a representação de todos os mecanismos físico-químicos pertinentes, formando um modelo integrado capaz de simular adequadamente o processo global de combustão. A maioria dos modelos abrangentes usados em caldeiras de recuperação

envolviam principalmente dois estágios: a obtenção do comportamento do escoamento via CFD e as reações de combustão e redução dos compostos químicos do licor. Já era presente na maioria dos trabalhos a representação da combustão da gota de licor em 4 etapas: secagem, volatilização ou liberação de voláteis, pirólise ou queima dos voláteis em fase gasosa e combustão do carbonizado do licor. A maioria das representações do leito carbonizado consideravam as reações de oxidação direta do carbonizado do licor, oxidação sob ação de CO e H_2O, redução de $NaSO_4$ na presença de carbono e oxidação de Na_2S. Trabalhos mais complexos e abrangentes, com uso de malhas refinadas, foram publicados com simulações envolvendo um número cada vez maior de fenômenos envolvidos. Surgiram os modelos abrangentes da Abo Akademi em 1997 e o COMO-PR desenvolvido em 2000 pela Badcock & Wilcox Company.

Em 2004 já havia grande confiança por parte dos construtores de caldeiras e das plantas de fabricação de celulose e papel no uso de modelos abrangentes CFD. Dessa forma, sua utilização como ferramenta para encontrar possíveis falhas de operação e propor soluções tornou-se comum, não sendo mais assunto tão frequente em publicações. Outra evidência da confiabilidade e popularidade da técnica foi o surgimento dos primeiros trabalhos de modelagem numérica mais simples comparados a resultados de modelos abrangentes já consagrados como o COMO-PR e o modelo da Abo Akademi. Houve um crescimento significativo da quantidade de modelagens de processos isolados como formação das gotas de licor através de *spray* e da queima das mesmas sob suspensão. O uso de CFD foi comum no auxílio para a solução da combustão em fase gasosa acoplada às conservações de massa, quantidade de movimento, composição e energia com e a modelos propostos de representação do leito carbonizado e superaquecedores. Trabalhos buscando novas técnicas de validação experimental, novas estratégias e arranjos de alimentação de ar continuam presentes.

A partir de 2007 a grande maioria dos modelos desenvolvidos para fenômenos físico-químicos mais complexos no interior das caldeiras de recuperação era incorporada aos modelos abrangentes CFD. Os modelos COMO-PR (privado,

Badcock & Wilcox Company) e da Abo Akademi (acadêmico, *Abo Akademi University*), ambos desenvolvidos por equipes contendo a maioria dos integrantes em comum, foram muito utilizados como suporte para a solução da combustão em fase gasosa acoplada aos novos submodelos propostos. Modelos para o leito carbonizado já eram mais comuns e foi dada a largada para a obtenção da modelagem transiente, demonstrando tendências para futuras simulações com periodicidade no tempo. Apesar de ainda existirem publicações e patentes propondo novos arranjos de alimentação de ar, surgiram trabalhos mais avançados buscando validação de resultados numéricos das simulações CFD com medições na região superior da caldeira. Surgiu a primeira simulação CFD para escoamento supersônico da operação dos sopradores de limpeza dos superaquecedores.

1989 a 1992 - Os primeiros trabalhos.

Inicialmente, em 1989, foi observada uma intenção, por parte dos seus primeiros pesquisadores, de ilustrar os potenciais que se abriam com a técnica (Jones[2], Walsh[3] e Karvinen[4]), já bem conhecida pelo seu uso anterior em aerodinâmica, hidráulica e em outras caldeiras que queimavam combustíveis mais comuns como carvão ou óleo (**Boyd e Kent, 1986**). Os primeiros trabalhos buscavam representar fenômenos mais simples e isolados envolvidos no processo de queima do licor (Collin[5]). Paralelamente eram desenvolvidos modelos matemáticos e físicos de processos ainda tecnicamente inviáveis de serem representados tridimensionalmente em computador como, por exemplo, o inchamento das gotas durante a queima e as rações do leito. Pouco tempo depois começaram a surgir as primeiras caldeiras piloto dedicadas à validação dos resultados simulados pelos trabalhos de **Chapman *et al.*, (1992)** e **Blackwell (1992)**. Tais trabalhos foram de grande importância para o futuro dos

[2] Jones, A.K. A model of the Kraft recovery furnace. Doctor´s Dissertation. The Institute of Paper Chemistry. Appleton. Wisconsin. USA. 1989. ***opus cit. in*** Blasiak(1997).
[3] Walsh, A.R. A computer model for in-flight black liquor combustion in a Kraft recovery furnace, Doctor´s Dissertation. The Institute of Paper Chemistry. Appleton. Wisconsin. USA. 1989. ***opus cit. in*** Blasiak(1997).
[4] Karvinen, R., Siiskonen, P., Hyöty, P. Role of combustion simulation during the operation and in the design of a modern recovery boiler. Int. Forum of Mathematical Modeling of process in Energy Systems. International Centre for Heat and Mass Transfer, Saravejo, 20-24, march, 1989. ***opus cit in*** Blasiak(1997).
[5] Collin, R., Tao, L., Simulation of the gas flow in a Kraft recovery boiler. KHT, Värmeoch Ugnsteknik, 1989. ***opus cit in*** Blasiak(1997)

modelos CFD de caldeiras de recuperação porque contribuíram significamente para aumentar a confiança do setor na técnica. Estes podem ser considerados os primeiros trabalhos de modelagem que, de alguma forma, estão ligados aos primeiros passos do uso de CFD em caldeiras de recuperação e caracterizaram a primeira época desses trabalhos, entre 1989 e 1992. **Karvinen *et al.* (1991)** publicaram um trabalho mais elaborado estudando o efeito do aumento do teor de sólidos do licor de 65% a 80% na operação da caldeira. Foram obtidos perfis de velocidade, pressão, temperatura e concentração, trajetória das gotas de licor, grau de secagem e de pirólise, combustão no leito carbonizado e na fase gasosa e foram consideradas a radiação das partículas e as reações químicas no leito para um domínio representando um quarto de uma fornalha de 10 metros de altura. Os resultados apresentados redefiniram a estratégia de inserção de licor, o projeto dos injetores e o espalhamento das gotas. Os dados obtidos mostraram-se bastante úteis para o desenvolvimento de futuros injetores de licor e modelos para a representação das etapas da queima do licor sob suspensão como visto nos trabalhos de **Abdullah *et al.* (1994), McKibben e Aidum (1994) e Wessel *et al.* (1997)**, sendo esse último um dos mais completos publicados de CFD em caldeiras de recuperação.

1993 a 1996 – A vocação para estudar estratégias de alimentação.

Significativos avanços tecnológicos tanto na capacidade computacional quanto no desenvolvimento de técnicas numéricas permitiram o aparecimento de simulações para geometrias maiores (Salcudean et al.[6]) com a inserção de combustão e outras reações químicas nos modelos. Dessa forma surgiram as primeiras tentativas de modelos abrangentes com CFD. Simulações para novas estratégias de alimentação de ar e fenômenos como escoamento preferencial ascendente (uma das vocações do uso de CFD em caldeiras) começaram a ser observados nos trabalhos de **Jones e Chapman (1993), Yang *et al.* (1994),** Jones e Chen[7], **Olausson (1995)** e Nowak *et al.*[8]. Desde então, visualizações

[6] Salcudean, M., Nowak, P., Abdullah, Z. Cold flow computational model of a recovery boiler. Journal of Pulp and Paper Science, 1993. *opus cit* in Blasiak (1997)

[7] Jones, A. K., Chen, K., CFD modeling for retrofit evaluation. 1995 International Chemical Recovery Conference, Proceedings. Toronto, Canada, 24-25 april, 1995, pp. A123-131. ***opus cit in*** Blasiak(1997).

de campos de velocidade para observação de estruturas turbilhonares indesejadas, entrelaçamento dos ares secundário e terciário e perfis de temperatura sempre estiveram presentes nos trabalhos de simulação CFD. **McKibben e Aidun (1994)** desenvolveram uma ferramenta numérica de representação do processo de quebra do jato de licor preto que leva à formação do *spray* de gotas para uso em CFD. A base teórica alcançada neste trabalho auxiliou no desenvolvimento de sub-modelos para inserção das gotas de licor em modelos CFD abrangentes. Surge também o primeiro trabalho de modelagem computacional para a região dos superaquecedores considerando dois domínios (**Kawaji *et al.,* 1995)**, sendo um externo, referente aos gases de combustão, e outro dentro do tubo dos superaquecedores contendo vapor d'água em processo de superaquecimento.

Horton e Vakkilainen (1993), realizam um dos primeiros trabalhos produzidos para construção do futuro modelo CFD abrangente de caldeiras de recuperação do IPST (*Institute of Paper Science and Technology*).

O trabalho realizado por **Lien e Horton (1995)** foi um dos primeiros a usarem simulações CFD acopladas com modelos para outros fenômenos e partes diferentes da caldeira que interagem com o escoamento caracterizando assim uma das primeiras tentativas de construção de um modelo abrangente. Esse modelo foi composto por 3 componentes principais: um modelo CFD para a descrição do escoamento e transferência de calor, um modelo para a queima da gota de licor sob suspensão para a descrição das trajetórias e reações químicas de combustão e um modelo para a representação do leito carbonizado. Mais tarde surgiriam modelos abrangentes CFD acadêmicos, que exerceram papel importante na evolução das pesquisas de caldeiras de recuperação.

Grace (1996) publicou um dos primeiros trabalhos de revisão sobre CFD aplicado a caldeiras de recuperação apresentando tendências e futuros desafios dessa área de pesquisa. Foram identificados duas principais limitações para o desenvolvimento de modelos abrangentes CFD: (i) a dificuldade em

[8] Nowak, P., Matys, P., Sabhapathy, P., Abdullah, Z., Salcudean, M., Numerical Study of kraft recovery furnace. 1995 International Chemical Recovery Conference, Proceedings. Toronto, Canada, 24-25 april, 1995, pp. A149-159. ***opus cit in*** Blasiak(1997).

representar o formato do leito assim como da sua observação para comparação e validação, devido ao seu comportamento transiente instável em que os processos envolvidos na camada ativa e o seu próprio formato são dependentes do histórico da queima das gotas em suspensão e sua queda no leito, e (ii) a falta de consenso do que caracteriza, quantitativamente, um leito carbonizado operando eficientemente, realizando as reações de oxi-redução nos compostos de sódio e potássio e a queima do licro negro.

1997 a 2003 – Modelos abrangentes cada vez mais detalhados.

Por volta de 1997, os trabalhos publicados em CFD para caldeiras de recuperação química começaram a se tornar cada vez mais completos, isto é, procuraram estudar simultaneamente vários fenômenos e suas interdependências. O modelo apresentado por **Wessel *et al.* (1997)** é a primeira referência ao modelo abrangente do grupo de pesquisas da Abo Akademi que também irá compor o primeiro modelo abrangente CFD privado em 2000 (**Blue *et al.*, 2000)**, o COMO-PR da Badcock & Wilcox Company. Apesar da parceiria entre Badcock & Wilcox e Abo Akademi ser mencionada em **Wessel *et. al.* (1997)** e da citação do mesmo trabalho como descrição do modelo compreensivo de **Blue *et. al.* (2000)**, a definição do modelo como sendo o COMO-PR só aparece neste último. Sendo assim, o COMO-PR, ao lado do modelo da Abo Akademi, se tornaria um dos modelos mais completos e mais utilizados como base em trabalhos futuros envolvendo simulações CFD. Devido à utilização cada vez mais comum de modelos abrangentes, particularidades como escoamento bifásico e incorporação de simulação de dois domínios desenvolvidos no período anterior puderam ser acrescentados simultaneamente (**Wessel e Baxter, 2003 e Pyykönen e Jokiniemi, 2003**).

Trabalhos de finalidade comercial como o de **Blasiak *et al.* (1997)** se tornam mais comuns. São apresentadas novas estratégias de alimentação de ar com uma grande quantidade de fenômenos físicos já apontando a necessidade de complementar a função do ar terciário. **Wessel *et al.* (1997)** publicaram um dos trabalhos mais completos envolvendo diferentes fenômenos e detalhes da operação de um caldeira de recuperação em um modelo abrangente. Foram

consideradas todas as etapas da combustão do licor, inserção do licor sob *spray*, taxa de deposição e arraste das partículas no domínio computacional e nas paredes da caldeira, entre outros. **Walsh *et al.* (1998)** apresentaram o primeiro acompanhamento de um *retrofit* (projeto de aumento da capacidade ou otimização de um equipamento no qual propõem-se modificações em sua geometria e operação). A fluidodinâmica computacional foi empregada como ferramenta auxiliar nas diversas alterações do equipamento que levaram quase seis anos para serem realizadas. Dentre as novas implementações estavam a inserção do ar quaternário, um marco no desenvolvimento e estudo de estratégias de alimentação de ar. A Patente de **Janka *et al.* (1999)** propôs várias estratégias de alimentação de ar cuja ideia principal era a formação de quatro vórtices horizontais dispostos em pares alternados girando em sentidos opostos em, pelo menos, um nível da fornalha.

2004 a 2006 – Confiabilidade e transição

Com a crescente utilização de CFD nos mais diversos ramos industriais (**Xia *et al.*, 2002**), o grau de confiança na técnica aumentou, gerando um grande número de trabalhos de análise, otimização e projetos em escala industrial. O uso dos modelos abrangentes CFD, restrito a processos específicos até então, começam a representar de forma satisfatória a dinâmica do leito carbonizado (**Ohran *et al.,* 2004, Bergroth et al. (2004)**), a formação e depósito de particulados (**Saviharju *et al.,* 2004, Viscardi et. al, 2004, Levesque *et al.*, 2004)** e emissões de poluentes como o NO_x **(Wessel et al., 2004).** Paralelamente foram desenvolvidos modelos numéricos baseados em resultados de simulações CFD anteriores com o intuito de oferecer uma alternativa mais rápida apesar de menos precisa para problemas específicos como distribuição de gotas de acordo com parâmetros de operação do *spray* ou modelagem da queima das mesmas sob suspensão (**Mueller *et al.*, 2004**). O desenvolvimento de submodelos a serem incorporados nos modelos CFD abrangentes da Abo Akademi e COMO-PR esteve presente na maioria dos trabalhos publicados nesse período. Dessa forma, é possível caracterizar uma época de transição, com poucas publicações de modelos CFD entre uma era anterior governada por modelagens em regime permanente e a seguinte em

que buscava obter meios de representar a operação em regime transiente da caldeira. Como de costume, trabalhos de novos arranjos e estratégias de alimentação de ar (**Brink *et al.*, 2004)** e de técnicas de medição para validação experimental continuaram presentes e cada vez mais avançadas **(Uloth *et al.*, 2006)**.

2007 em diante – Modelos abrangentes para experimentação numérica.

Duas características são notáveis nos trabalhos envolvendo modelagem CFD em caldeiras de recuperação a partir de 2007. A primeira característica é o desenvolvimento de modelos matemáticos para processos específicos para serem acoplados em modelos abrangentes (**Yuan *et al,.* 2007, Saviharju *et al.*, 2007, Brink *et al.*, 2007** e **Surikov, 2007)**. A segunda característica é o surgimento de modelos buscando considerar a natureza não estacionária de alguns processos como, por exemplo, a modelagem dinâmica do formato do leito carbonizado em função das do histórico das taxas de queda de gota em sua superfície e de consumo de carbono **(Fan *et al.,* 2007** e **Engblom *et al.*, 2008)**. O desenvolvimento de novas técnicas de medição experimental chegaram a utilizar resultados numéricos de simulações CFD como suporte e comparação, evidenciando a confiança conquistada pela técnica. Uma surpresa agradável foi o desenvolvimento do primeiro modelo supersônico periódico por **Emami *et al.* (2010)** para a operação de sopradores na região superior de troca térmica acoplado a um modelo abrangente.

O grupo de pesquisas da Abo Akademi publicou no ano de 2010 dois trabalhos complementares. São as partes 1 e 2 sobre modelagem do leito carbonizado para uso em CFD apontando a tendência para o desenvolvimento de modelos que possam prever o formato do leito carbonizado. A primeira parte do trabalho, realizada por **Bergroth *et al.* (2010)**, tratou com mais detalhes da modelagem da cinética da combustão do carbonizado do licor considerando a reação de redução do sulfato para um leito estático. A segunda parte do trabalho (**Engblom *et al.* 2010)** estudou os efeitos do tamanho das gotas e do formato do leito no seu comportamento sob as mesmas considerações usadas na primeira parte, porém partindo de diferentes formatos de leito, desde a caldeira

sem leito até um formato pré-determinado proposto, passando inclusive por um formato calculado com baseem estimativas de 30 minutos de quedas de partículas no fundo da geometria sem leito. **Mikkulainen *et al.* (2010)** apresentaram uma metodologia para validação de futuras simulações CFD utilizando câmeras para visualização periódica do leito carbonizado e uma nova sonda de medições de teor de O_2 e CO, temperatura e velocidade do escoamento.

2.2. Breve revisão sobre os perfis de temperatura e composição química.

Apesar do uso de CFD em modelos de caldeiras de recuperação química ser uma ferramenta muito utilizada para avaliar a combustão na fornalha e suas respectivas trocas de calor, os primeiros perfis térmicos só foram obtidos de forma coerente após ser possível a simulação da combustão do licor. A simulação da combustão no código CFD marca o início dos perfis de temperatura e composição química como ferramentas para a avaliação e projeto das caldeiras de recuperação química. A seguir, é apresentada uma breve revisão dos trabalhos na literatura que, de alguma forma, utilizaram perfis de temperatura e concentração de espécies químicas.

Uma primeira interação entre simulação isotérmica do escoamento dos gases e modelos de combustão pode ser vista em **Horton e Vakkilainen (1993).** Devido às limitações tecnológicas da época, foi apresentado um perfil tridimensional das localizações de regiões de combustão do carbonizado numa geometria equivalente a um quarto da fornalha contendo duas paredes vizinhas e duas superfícies do tipo simetria. Foram obtidas evidências de que a eficiência de redução pode ser melhorada com o uso de injetores com dimensões maiores. Dentre os benefícios estariam: queima mais eficiente do licor sob suspensão e menor deposição nas superfícies de troca térmica da caldeira.

Dois anos depois, **Kawaji *et al.* (1995)** apresentaram o uso de CFD envolvendo perfis térmicos e transferência de calor na zona de troca térmica por convecção.

Apesar do modelo não ter sido capaz de representar adequadamente a zona de recirculação logo acima do nariz, os resultados foram confrontados com medições de campo e e se mostraram coerentes, apresentando diferença entre os fluxos térmicos previsto e medido dentro de 0,5%.

Blasiak *et al.* (1997) apresentaram os primeiros perfis de fração mássica de O_2 e H_2O para um modelo de combustão do licor cujas etapas de secagem e liberação dos voláteis foram consideradas governadas pela transferência térmica. Foram observados teores elevados de O_2 próximos ao piso da cadeira e às superfícies do leito carbonizado, indicando consumo lento nessa região, evidência da forte dependência do consumo de oxigênio e da formação de água com o equilíbrio das reações de oxi-redução em sua camada ativa. O contrário acontece nos níveis superiores da fornalha, ar secundário, injetores e ar terciário, onde há consumo rápido de O_2. **Wessel *et al.* (1997)** publicaram um dos trabalhos mais completos de modelagem CFD abrangente em caldeiras de recuperação de licor preto. Foram apresentados perfis de temperatura, O_2, CO, trajetórias de partículas e deposição de material nas paredes da fornalha para uma caldeira com injeção de licor em 12 portas entre os níveis de ar secundário e terciário, dispostos de forma entrelaçada em paredes opostas. A inserção de ar terciário, cuja penetração de cada porta ultrapassa a metade da largura da caldeira, promoveram temperaturas elevadas (até 1800 K) e rápido consumo de O_2 na região inferior da fornalha, além de elevado gradiente decrescente de CO entre a inserção de licor e o nível do ar terciário. Acima do ar terciário os perfis de temperatura, O_2 e CO possuem um caráter mais regular com valores decrescentes com a altura do equipamento.

Em **1998**, ***Walsh et al.*** apresentam perfis das etapas da combustão (secagem, queima dos voláteis, combustão do carbonizado e resíduo da combustão) nas trajetórias de partículas. Apesar de tais etapas serem calculadas em função da temperatura da fase contínua, seu perfil térmico não foi ilustrado na publicação.

Blue *et al.* (2000) apresentaram os primeiros resultados do modelo abrangente COMO-PR. Os perfis térmicos para duas estratégias de alimentação de ar em arranjos entrelaçados apresentam evolução decrescente e suave das

temperaturas com a altura com os maiores valores concentração abaixo do ar terciário. As maiores temperaturas (em torno de 1800 K) se encontram na região inferior da fornalha.

A tese de **Fakhrai (2002)** apresentou perfis de temperatura cujas curvas de nível acompanham o comportamento do campo vetorial de velocidade e das trajetórias das partículas influenciadas pelas suas respectivas variações de tamanho. Assim como na maioria dos perfis térmicos encontrados na literatura, as maiores temperaturas (1787 K) ficam restritas abaixo da inserção do ar terciário, havendo redução gradual a partir desse nível. A trajetória de ascensão e queda das gotas de licor evidenciou acoplamento em duas vias, pois as variações de tamanho na secagem e na liberação de voláteis são determinadas pela temperatura da fase gasosa, que por sua vez, é determinada pela combustão dos voláteis, liberados pela trajetória das partículas.

Wessel *et al.* (2004) apresentaram perfis de velocidade e temperatura, calculados pelo modelo abrangente COMO-PR da Badcock & Wilcox, para estimar a taxa de formação e deposição de partículas na região dos superaquecedores. O trabalho contou com dados de medição de formação e deposição de fumos, partículas de tamanho intermediário e cinzas, combustão de gotas de licor, combustão do leito carbonizado, dados de amostragem e medição industrial e simulações CFD. Os resultados mostram que, após o nariz da caldeira, o gradiente decrescente de temperatura é elevado (de 1000 K a 1400 K), principalmente ao passar pelos tubos dos superaquecedores e bancada de tubos do balão de equilíbrio líquido-vapor. Devido à troca térmica em suas superfícies, o gradiente apresenta um caráter unidirecional favorecido pelo escoamento também unidirecional (porém bidimensional, efeito do posicionamento paralelo dos feixes de tubos). O perfil de temperatura foi usado para estimar a taxa total de deposição nas superfícies externas dos superaquecedores. No mesmo ano, **Saviharju *et al.* (2004)** apresentaram perfis de velocidade e temperatura diferentes para um domínio menor na mesma região, contendo apenas os superaquecedores. Os perfis térmicos foram comparados e validados de acordo com 8 pontos de medição posicionados na região de troca térmica por convecção. Apesar de apresentar uma faixa de

temperaturas similar ao trabalho de **Wessel *et al.* (2004)** (900 a 1300 K), não houve comportamento unidirecional do gradiente de temperatura nessa região, pois há uma zona morta de recirculação logo após o descolamento da camada limite sob temperatura baixa próxima à parede superior do nariz da caldeira. **Sullivan *et al.* (2004)** usaram perfis de velocidade, temperatura e frações mássicas de CO e O_2 para avaliar as causas de elevados gradientes de temperatura e fluxo térmico, regiões frias na parte inferior da fornalha e baixas eficiências de redução no leito carbonizado. Os resultados da simulação CFD indicaram que o sistema de alimentação vigente dos ares de combustão era a raiz dos problemas da caldeira. Foram simulados e avaliados 5 casos para definir possíveis alternativas de alimentação dos ares secundário e terciário em estágios para promover a maior mistura dos gases e uma operação mais estável e controlada. Os perfis obtidos para o melhor caso indicaram temperaturas ligeiramente maiores e maior consumo de O_2 do lado direito da fornalha, abaixo do nível de ar terciário. O fluxo térmico nas paredes continuou desigual, porém com os maiores valores concentrados entre os níveis de ar terciário. As linhas de fluxo ilustraram maior recirculação das correntes no interior da fornalha, evidenciando tendência de maior tempo de residência dos mesmos. **Brink *et al.* (2004)** avaliaram através de perfis de NO e NH_3, obtidos para a região superior da caldeira, alternativas de alimentação de ar terciário escalonado verticalmente (*staged air*) para redução de emissões de NO_x. Todo escoamento e demais variáveis abaixo do domínio computacional foram calculados numa simulação anterior. Para a obtenção dos perfis de NO e NH_3, foi utilizado um mecanismo que consiste de duas reações globais para conversão do CH_4 a CO e H_2 e mais 52 reações elementares envolvendo $CO/H_2/NH_3$ totalizando 21 espécies químicas. **Bergroth *et al.* (2004)** acoplaram um modelo em regime permanente para o leito carbonizado já existente com o modelo abrangente da Abo Akademi através dos resultados de velocidade, temperatura e composição química de O_2, CO e CO_2. A queima heterogênea das gotas de licor preto foi acoplada ao leito através dos pontos de queda das partículas com a sua superfície da camada ativa. Esses mesmos pontos são utilizados para a ativação do modelo de reações do leito carbonizado nas células de sua superfície. Como a temperatura é uma variável importante para as reações do leito carbonizado e para as etapas de combustão heterogênea do

licor, seu perfil em toda caldeira e na superfície do leito, assim como os perfis de CO e O_2, foi necessário tanto para o acoplamento do modelo proposto quanto para análise dos resultados. Para a fase contínua da caldeira, foram gerados perfis de temperatura da fase gasosa. Para a superfície do leito carbonizado foram gerados campo vetorial de velocidades, perfis de temperatura, taxas de secagem e volatilização, fluxo de sólidos em contato com o leito e perfis de temperatura da fase gasosa e da superfície do leito e de concentrações de CO, O_2, vapor d'água e acúmulo de carvão.

A versão aperfeiçoada de 2007 do modelo abrangente da Badcock & Wilcox Company, COMO-PR, foi usada para a implantação de um programa de *retrofit* via estratégia de alimentação de ar de combustão para caldeiras em **Wessel *et al.* (2007)**. Campos vetoriais de velocidade e perfis de temperatura e CO no interior da caldeira e na superfície do leito carbonizado auxiliaram nas etapas do projeto de avaliação do equipamento e de simulação de diversas estratégias de inserção de ar. Foram testados 6 diferentes estratégias e arranjos das portas de alimentação para os ares secundário e terciário, mudando posicionamento, vazões de alimentação ou promovendo alimentação escalonada. Os casos simulados testavam a operação da caldeira em 3 e 4 níveis de ar, mudança do ar secundário das paredes laterais para as paredes frontal e traseira e seu entrelaçamento no interior do equipamento, uso do ar secundário em dois níveis, inserção de ar próximo aos injetores de licor e o uso de alimentação de ar vertical em multi-níveis. Apesar dos melhores arranjos propostos apresentarem perfis térmicos similares, a avaliação dos perfis de CO na fornalha e de deposição de partículas no leito carbonizado foi usada na escolha da nova estratégia de alimentação estagiada de ar. **Higgins e Sullivan (2007)** utilizaram perfis de arraste de material particulado para avaliar problemas frequentes gerados pela fase dispersa numa caldeira que já havia sofrido uma série de modificações ao longo dos anos de operação. Os perfis foram utilizados em conjunto com linhas de fluxo para o escoamento no interior da fornalha e com os perfis de fluxo térmico nas paredes da caldeira. A mesma estratégia de visualização dos resultados foi usada para obter uma nova configuração de portas de entrada dos ares de combustão que diminuísse o arraste de particulados e os problemas com deposição. Tanto a configuração

antiga quanto a modificada contam com a inserção de ar em três níveis com os ares secundário e terciário entrelaçados dispostos em paredes opostas. No entanto, no arranjo modificado, os ares secundário e terciário passaram a ser alimentados em dois níveis cada. **Yuan *et al.* (2007)** aperfeiçoaram seu modelo CFD abrangente acoplando um submodelo para a química de H_2S e SO_2 na volatilização e na combustão homogênea. O uso desse submodelo se mostrou de grande utilidade na predição de deposição de partículas de licor parcialmente queimadas nas paredes da caldeira e de perfis de fração mássica de H_2S. Foram utilizados perfis de temperatura, O_2, H_2S e deposição de particulados nas paredes da fornalha para auxiliar na simulação de vários casos que abordaram várias estratégias de alimentação dos ares de combustão na caldeira.

Em 2010, **Walsh *et al.* (2010)** usaram perfis de fluxo térmico nas paredes da fornalha e um perfil de radiação incidente próximo a um dos cantos da caldeira, representando a geometria dos tubos, no auxílio de uma proposta de monitoramento do escoamento interno nas tubulações das paredes da caldeira via ultrassom. Essa técnica de monitoramento foi utilizada para prevenção de entupimentos e depósitos no interior dos tubos com sucesso e permite encontrar regiões da caldeira com menor vazão de água que o esperado. Com o objetivo de estudar e avaliar de várias estratégias e arranjos de ar secundário, **Chen et al. (2010)** usaram perfis de velocidade e temperatura, iso-superfícies de velocidade e linhas de fluxo coloridas com valores de temperatura em 7 simulações. Os arranjos testados variavam de 3 a 5 portas de entrada de ar em todas as paredes para entradas em paredes opostas de forma entrelaçada. Os efeitos mais observados foram os perfis de temperatura, O_2 e a penetração da injeção do ar secundário na fornalha. Dentre todos os arranjos testados, o que continha o maior número de portas entrelaçadas para um único nível (5x5) apresentou os melhores resultados pois atenuou melhor a tendência a caminhos preferenciais ascendentes com maior eficiência de combustão expressa por maior fração mássica de CO_2 e menor de O_2 na saída do domínio computacional cuja localização é logo após os superaquecedores.

A tese de Kontula (2012) busca relacionar as dimensões da fornalha com a operação da caldeira e seu custo. Para fugir de questões mais complexas, não se intromete nos arranjos de ar, queima de licor, leito carbonizado, entre outras coisas tão estudadas em trabalhos anteriores e faz mais balanços de massa, energia e composição, orçamento apenas dos acessórios avaliados e simulações CFD da região superior da fornalha e de parte da zona de troca térmica por convecção. Dentre as limitações do trabalho, a principal é a definição do próprio domínio computacional que não inclui a parte inferior da fornalha, contando apenas com o ar terciário. Todo o escoamento dos gases de combustão é representado por uma entrada ascendente no fundo do domínio sob uma temperatura uniforme de 1550 K considerando apenas a queima do CO num mecanismo contendo reações reversíveis do seu consumo por H_2O e alguma quantidade de O_2 em excesso. Dentre os resultados, foi visto que o excesso de O_2 acima do ar terciário pode ser mais oneroso que a instalação de um superaquecedor adicinal ou 1% a mais de O_2 compensa a instalação da cortina de tubos, o que evidencia novamente o interesse em simular esse excesso.

Com o intuito de situar a evolução dos trabalhos de CFD em caldeira, a Tabela 2.1 ilustra os fenômenos estudados em diferentes publicações com os nomes dos autores correspondentes e suas respectivas datas em cada uma das épocas de trabalhos previamente descritas. As publicações representadas pelos nomes dos autores em negrito representam trabalhos que contaram com simulações CFD, os nomes marcados com (*) referem-se ao uso ou acoplamento de modelo abrangente CFD e os nomes escritos sem qualquer destaque são modelagens matemáticas sem o uso de CFD. É possível observar que alimentação dos ares para a combustão tem sido abordada desde os primeiros trabalhos e assuntos como troca térmica nos superaquecedores e teor de sólidos no licor se tornaram muito comuns devido ao avanço tecnológico dos computadores e à importância dessas modelagens para melhoria da performance das caldeiras de recuperação. Na última fase de publicações, a busca pela representação mais detalhada do leito carbonizado tem se tornado tão necessária que já começam surgir tentativas de se obter a mudança de formato do leito carbonizado.

A Figura 2.1 ilustra os objetos de estudo mais frequentes nos trabalhos envolvendo modelos CFD. Apesar dos modelos agruparem quantidades cada vez maiores de fenômenos e processos com o passar dos anos, os objetivos de cada estudo geralmente tem sido dois ou três por trabalho. As estratégias de alimentação de ar, seguido de trabalhos envolvendo experimentos físicos para comparar dados experimentais com resultados de simulação e, em terceiro lugar estão trabalhos buscando representar a combustão no interior do equipamento. Surpreendentemente, técnicas de inserção de licor e a representação do leito carbonizado têm sido muito pesquisadas, apesar do elevado grau de dificuldade em simular ambos.

Tabela 2.1: Histórico da evolução dos trabalhos de CFD em caldeiras de recuperação química.
Sem formatação – modelagem matemática; **Negrito** – simulações CFD; (*) – uso de modelo compreensivo

Fenômeno estudado	**Autores e Períodos**				
	1989 a 1992	1993 a 1996	1997 a 2003	2004 a 2006	2007 em diante
Escoamento de gases	**Jones (1989)**, **Karvinen (1989)**, Collin (1989), Verloop (1990), Blackwell (1992)	**Salcudean (1993), Abdullah (1994)**	Salcudean (1997), Janka (1999), **Blue* (2000),** Wessel (2003)		**Wessel* (2007) Higgins (2007), Fontes (2008), Chen (2010)**
Escoamento isotérmico	Blackwell (1992)	**Salcudean (1993), Horton* (1993), Yang (1994), Abdullah (1994), Lien (1995), Jones (1995),** Horton (1995)			
Modelo de combustão para gases na caldeira	**Walsh (1989)**		**Blue* (2000)**	**Wessel* (2004)**	Jarvinen, (2007)
Alimentação de ar primário	Blackwell (1992)	**Yang (1994), Abdullah (1994),** Horton (1995), Nowak (1995)		**Sullivan (2004),**	**Wessel* (2007), Higgins (2007)**
Novas estratégias de alimentação de ar			**Blasiak (1997),** Janka (1999)	**Brink (2004), Uloth (2006)**	**Wessel* (2007), Higgins (2007), Fontes (2008), Chen (2010)**

Tabela 2.1 (continuação): Histórico da evolução dos trabalhos de CFD em caldeiras de recuperação química
Sem formatação – modelagem matemática; **Negrito** – simulações CFD; (*) – uso de modelo compreensivo

Alimentação de ar secundário	Blackwell (1992)	**Jones (1993), Yang (1994), Abdullah (1994), Lien (1995), Jones (1995),** Nowak (1995), Horton (1995)	**Blasiak (1997), Blue* (2000),** Wessel (2003)	**Sullivan (2004)**	**Wessel* (2007), Higgins (2007), Fontes (2008), Chen (2010)**
Alimentação de ar terciário		Horton (1995)	**Walsh (1998), Blue* (2000), Wessel* (2003)**	Hupa (2004), **Sullivan (2004)**	**Wessel* (2007), Higgins (2007), Fontes (2008)**
Ar quaternário			Walsh (1998)		
Fluxo de gases na região do leito		**Yang (1994)**		Ohran (2004) **Bergroth* (2004)**	**Engblom* (2008), Bergroth* (2010), Engblom* (2010),**
Metodologias de visualização	Chapman (1992)			Viscardi (2004), Levesque (2004)	**Engblom* (2008),**
Experimentos em escala piloto	Chapman (1992)			Hupa (2004), Mikkulainen (2004) Wintoko (2004)	
Experimentos em escala industrial	Blackwell (1992)	**Salcudean (1993),** Ketler (1993), **Abdullah (1994),** Horton (1995),	**Walsh (1998), Blue* (2000)**	**Saviharju (2004), Sullivan (2004),** Hupa (2004), Viscardi (2004) Levesque (2004), **Wessel* (2004), Uloth (2006)**	**Saviharju (2007), Higgins (2007), Engblom* (2008), Fontes (2008), Engblom* (2010), Mikkulainen (2010), Walsh (2010)**
Teor de sólidos no licor	**Karvinen (1991)**				**Wessel* (2007)**

Tabela 2.1 (continuação): Histórico da evolução dos trabalhos de CFD em caldeiras de recuperação química
Sem formatação – modelagem matemática; **Negrito** – simulações CFD; (*) – uso de modelo compreensivo

Reações na gota do licor		Horton (1995)	**Blasiak (1997)**	Hupa (2004), **Mueller* (2004),** Jarvinen (2004), **Wessel* (2004)**	Jarvinen, (2007), **Brink* (2007), Engblom* (2010),**
Tipo de licor				**Mueller* (2004),** Viscardi (2004), Levesque (2004), Jarvinen (2004), Wintoko (2004), **Wessel* (2004),** Mikkulainen (2004)	**Engblom* (2008), Engblom* (2010),**
Combustão do licor em etapas	Frederick (1991)		**Blasiak (1997), Wessel* (1997),** Wag (1997), Verril (1998), **Blue* (2000), Wessel* (2003)**	Hupa (2004), **Mueller* (2004), Brink (2004),** Jarvinen (2004), Wintoko (2004), **Wessel* (2004)**	**Wessel* (2007), Yuan, (2007),** Jarvinen, (2007), **Brink* (2007),** Surikov (2007), **Engblom* (2010),**
Injetores de licor		**Horton* (1993),** Mckibben (1994)		Viscardi (2004), Levesque (2004), Mikkulainen (2004)	
Escoamento bifásico		McKibben (1994), Horton (1995)		**Wessel* (2004)**	**Walsh (2010)**
Deposição de particulados			**Wessel* (1997), Blue* (2000), Wessel* (2003)**, **Pyykönen (2003)**	**Wessel* (2004)**	**Higgins (2007),**

Tabela 2.1 (continuação): Histórico da evolução dos trabalhos de CFD em caldeiras de recuperação química
Sem formatação – modelagem matemática; **Negrito** – simulações CFD; (*) – uso de modelo compreensivo

Trajetória de gota		Horton (1995)	**Blasiak (1997), Wessel* (2003)**	**Bergroth* (2004),** Viscardi (2004)	**Wessel* (2007), Higgins (2007), Fan* (2007), Engblom* (2008), Bergroth* (2010), Engblom* (2010), Chen (2010)**
Reações no leito	Brown (1989)	**Horton (1993)**	**Wessel* (1997)**	Ohran (2004), **Bergroth* (2004)**	**Saviharju (2007), Brink* (2007), Fan* (2007), Engblom* (2008), Bergroth* (2010), Engblom* (2010),**
Troca térmica nos superaquecedores		**Kawaji (1995)**	**Wessel* (1997), Wessel* (2003), Pyykönen (2003)**	**Saviharju (2004), Sullivan (2004)**	
Corrosão		**Kawaji (1995)**			**Yuan, (2007)**
Arraste e formação de particulados		Jokiniemi (1996)	**Wessel* (1997), Blue* (2000), Wessel* (2003)**	**Wessel* (2004)**	**Wessel* (2007), Higgins (2007), Chen (2010)**
Transferência de calor por radiação			**Wessel* (2003), Pyykönen (2003)**	Hupa (2004), **Saviharju (2004)**	**Saviharju (2007), Fan* (2007), Engblom* (2008), Bergroth* (2010), Engblom* (2010),**
Emissão de NO_x			Forssén (2000)	Hupa (2004), **Brink (2004)**	**Brink* (2007)**

Tabela 2.1 (continuação): Histórico da evolução dos trabalhos de CFD em caldeiras de recuperação química
Sem formatação – modelagem matemática; **Negrito** – simulações CFD; (*) – uso de modelo compreensivo

Dois domínios		**Kawaji (1995)**		Ohran (2004)	**Saviharju (2007)** **Fan* (2007),** Surikov (2007), **Walsh (2010)**
Retrofit			**Walsh (1998),** **Blue* (2000)**	**Sullivan (2004)**	**Wessel* (2007),** **Yuan, (2007)**
Simulação em regime transiente					**Saviharju (2007),** **Engblom* (2008),** **Emami (2010)**
Avaliação de custos de montagem e operação					**Kontula (2012)**
Escoamento supersônico					**Emami (2010)**

obs: na Tabela 2.1 omite-se o termo "*et al*." para simplificar a visualização da tabela.

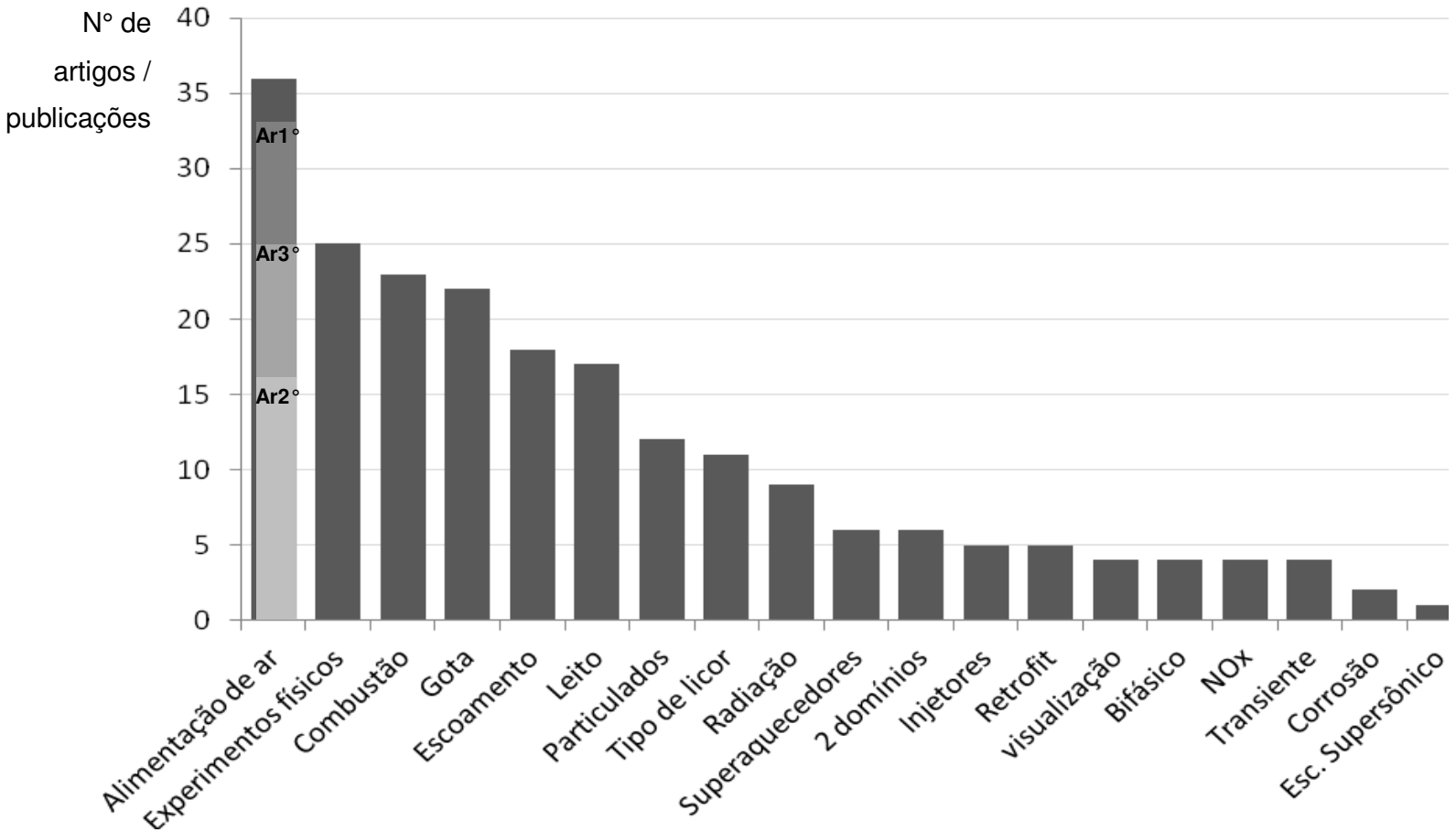

Figura 2.1: Comparação das frequências de objetos de estudo em trabalhos de CFD em caldeiras de recuperação química.

3. MODELAGEM DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA.

De acordo com **Kuo (1986)**, o estudo da combustão, por si só, envolve complexas interações entre muitas áreas incluindo termodinâmica, cinética química, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa, turbulência, etc. Por se tratar de uma área da engenharia muito aberta, é comum a classificação dos seus problemas de acordo com sua complexidade de modelagem e abordagem para cada problema baseada nas condições de operação e características de cada processo. **Kuo (1986)** apresenta uma classificação ilustrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Classificação dos problemas de combustão.

Condições da combustão	**Classificação**
Tempo	Permanente, Transiente
Espaço	1D, 2D, 3D
Regime de escoamento	Laminar, Turbulento
Mistura da chama	Pré-misturada, Não pré-misturada, Parcialmente pré-misturada[9]
Fase dos reagentes	Uma fase, Multifase
Tipo de reação	Homogênea, Heterogênea
Taxa de reação	Equilíbrio químico (infinita), finita
Convecção	Natural, Forçada
Compressibilidade	Compressível, Incompressível

Fonte: **Kuo (1986)**

Com a frequente evolução da capacidade computacional disponível, o uso de CFD tem ajudado a estudar os diversos fenômenos físico-químicos envolvidos na queima do licor preto e no projeto de caldeiras mais eficientes, seguras e com menos emissões atmosféricas a baixo custo e pouco tempo em relação a trabalhos experimentais. Dentre as diversas estratégias disponíveis de modelagem CFD, a elaboração de modelos abrangentes vem sendo utilizada desde 2000 com sucesso por **Blue *et al.* (2000)**.

[9] Baukal Jr., C. E.; Gershtein, V. Y.; Li, X.; Computational Fluid Dynamics in Industrial Combustion, CRC, 2001. .

3.1. Modelo abrangente

Mesmo sem menção à denominação “modelo abrangente”, seu uso já pode ser encontrado na publicação de **Boyd e Kent (1986)**, um dos primeiros trabalhos em que o conceito é aplicado à combustão bifásica de carvão particulado em caldeiras.

Considere o seguinte sistema de equações gerais de transporte:

$$\frac{D\phi}{Dt} = \nabla(\Gamma\nabla\phi) + S_{\phi} + S_{p\phi} \tag{3.1}$$

Em que ϕ representa uma variável de interesse do processo, S_{ϕ} é seu termo fonte na fase contínua e $S_{p\phi}$ se refere ao termo fonte de ϕ em relação à fase particulada. Apesar do conceito de modelo abrangente ter sofrido modificações desde suas primeiras utilizações, o formato da equação (3.1) é utilizado como estrutura para montagem de novos modelos e inserção de novos processos (**Belosevic *et al.* 2006, Belosevic *et al.* 2008**). **Smoot (1997)** ilustra as principais atividades realizadas em 10 anos do Centro de Pesquisa Avançada em Engenharia de Combustão (ACERC, *Advanced Combustion Engineering Research Center*), dentre elas, o desenvolvimento de um modelo abrangente para a queima de carvão em caldeiras.

De acordo com **Hill e Smoot (1993)**, um modelo abrangente em sistemas de combustão deve incluir vários submodelos incluindo a dinâmica do escoamento e das reações homogêneas em fase gasosa, transferência de calor por radiação e convecção, volatilização, reações heterogêneas e movimentação das partículas. Segundo **Smoot (1997)**, os modelos abrangentes são baseados em soluções numéricas de equações diferenciais para conservação de massa, energia e quantidade de movimento, combinadas com leis e correlações de taxas de processos e propriedades físico-químicas. De acordo com **Eaton *et al.* (1999)**, um modelo abrangente deve incorporar submodelos tais que não sejam simulados apenas os fenômenos de interesse separadamente, mas que também

sejam acoplados entre si para serem resolvidos num tempo computacional viável.

A estratégia de construção do modelo da caldeira de recuperação de licor preto busca analisar individualmente os principais fenômenos físico-químicos ocorrentes no equipamento através da sua inserção num modelo global, o chamado modelo abrangente. A interação e troca de informações entre os processos considerados na simulação de uma caldeira de recuperação de licor preto são ilustrados esquematicamente na Figura 3.1.

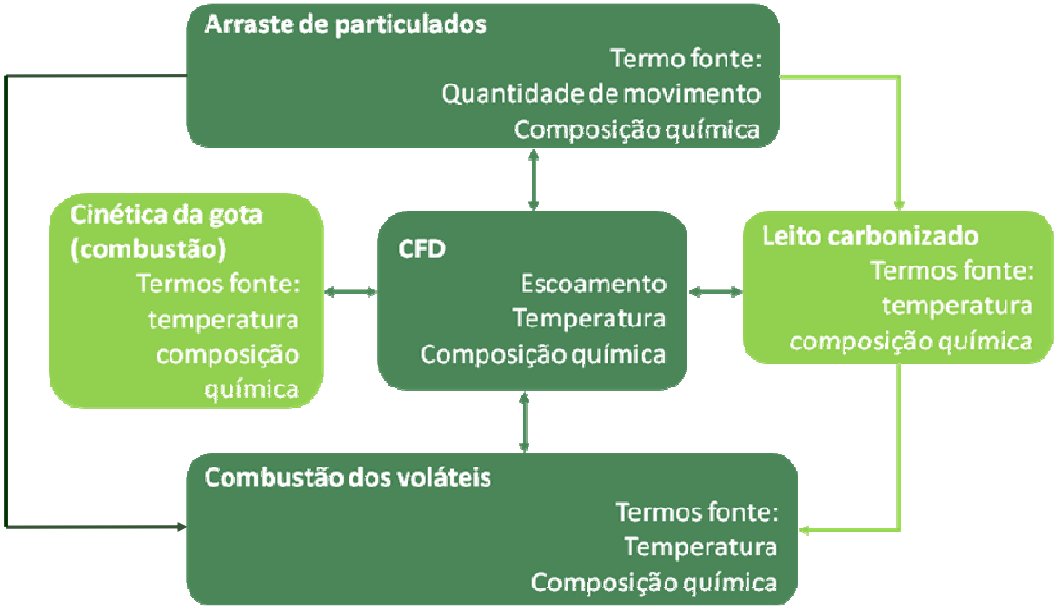

Figura 3.1: Interação e troca de informações entre os processos físico-químicos presentes numa caldeira de recuperação química.

Apesar dos processos trocarem massa e energia entre si, isso não é válido para todos os pares existentes (a cinética da gota e o leito carbonizado não trocam informações no modelo proposto). Além do escoamento dos gases de combustão influenciar todos os processos supracitados, este também sofre influência direta dos mesmos, havendo troca de informações em duas vias, sendo assim denominado o componente central do modelo abrangente.

Os outros componentes são adicionados, um a um, no modelo usando o escoamento dos gases calculados via CFD como plataforma base. Dessa forma, são obtidos, avaliados e interpretados os resultados provenientes da inserção de cada nova representação no modelo como um todo. Essa adição ocorre de forma gradual e acumulativa, inserindo e analisando cada processo com suas respectivas influências no modelo atualizado com outros componentes já acoplados anteriormente. Apesar da separação nítida dos processos na Figura 3.1, todos são calculados simultaneamente, pois são representados por equações contendo variáveis em comum no mesmo sistema. Portanto, a incorporação de novos blocos implica em mais variáveis, equações de conservação, transporte, modelos e termos fonte ao sistema de que compõem o modelo abrangente e, portanto, em novas influências na solução.

Sendo assim, os modelos abrangentes são abertos à adição de novos processos desde que suas respectivas representações matemáticas sejam passíveis de solução em conjunto com os processos já inseridos no modelo principal ou resolvidos em pós processamento. Portanto, tem implícita a ideia de estar sempre disponível à incorporação de novos processos e atualizações.

3.2. Equações de conservação e transporte

As equações básicas a serem consideradas em um problema de escoamento são as de conservação das três principais grandezas físicas:

- Conservação da massa (continuidade);
- Conservação da quantidade de movimento;
- Conservação da energia (precedida pela primeira lei da termodinâmica).

As soluçõesdas equações, obtidas simultaneamente, fornecem o valor das velocidades, pressão termodinâmica e temperatura absoluta. Quando é considerado um escoamento multicomponente, é necessário considerar também:

- Conservação das espécies químicas;
- Reações químicas.

Como o escoamento bifásico de gotas de licor deve ser considerado, também é necessário representar o transporte e a distribuição de tamanhos das partículas sob abordagem lagrangeana.

A Figura 3.2 apresenta um esquema de informações inseridas para a solução numérica das equações governantes no modelo abrangente.

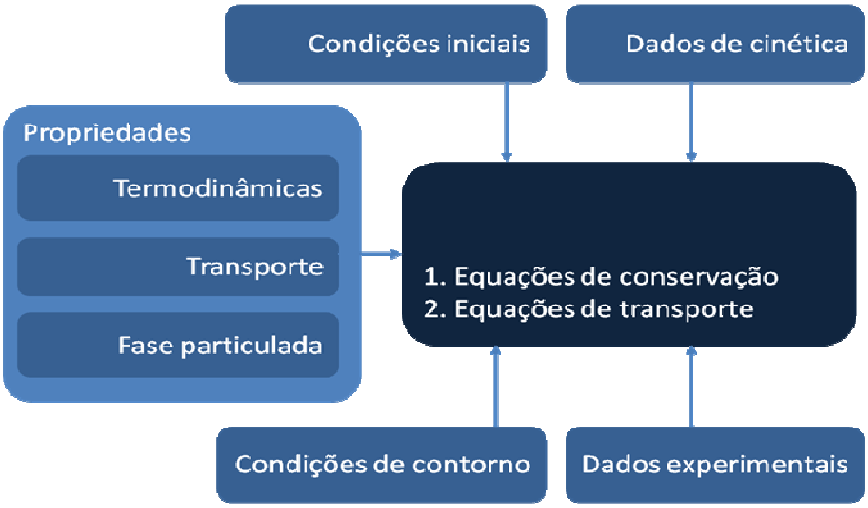

Figura 3.2: Esquema dos componentes inseridos em um modelo abrangente.

A seguir são ilustradas as equações representativas para conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas com base no formalismo encontrado em **Bird *et al.*, (2004)**, **White (1991)** e **Ferziger e Perric (2002)**. As demais equações serão melhor ilustradas em sessões dedicadas adiante.

Conservação da massa

A conservação da massa é representada pela equação da continuidade com a massa específica ρ e com vetor velocidade dada por $\mathrm{u} = (u, v, w)$.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathrm{u}) = 0 \qquad (3.2)$$

Conservação da quantidade de movimento

A conservação da quantidade de movimento para um fluido newtoniano é representada pela equação de Navier-Stokes:

$$\rho \frac{D\,\mathrm{u}}{Dt} = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla\,\mathrm{u}) + \rho g + S_{mom} \tag{3.3}$$

Em que a derivada substantiva se refere à variação da quantidade de movimento temporal e advectiva. O primeiro termo à direita da igualdade representa a contribuição das forças de pressão. O segundo termo representa a contribuição das tensões viscosas do escoamento no elemento fluido. O penúltimo termo à direita da igualdade é a força de campo gravitacional agindo sobre o elemento e o último representa um termo fonte de quantidade de movimento capaz de englobar quaisquer outras contribuições não consideradas nessa equação.

Conservação da energia

A primeira lei da termodinâmica afirma que todo calor transferido, Q, e todo trabalho realizado, W, sobre um sistema deve ser convertido na energia total, E_t, do mesmo.

$$dE_t = dQ + dW \tag{3.4}$$

Tanto a energia interna quanto a energia cinética podem entrar ou sair do sistema por transporte convectivo. Calor pode entrar e sair do sistema por condução de calor. Trabalho pode ser feito no fluido em escoamento pelas tensões, e este é, também, um processo molecular que inclui o trabalho feito pelas forças de pressão e pelas forças viscosas. Além disso, trabalho pode ser feito sobre o sistema em virtude de forças externas (de campo) como a da gravidade (**Bird *et al.*, 2004**).

De acordo com **Versteeg e Malasekera (2007)** a entalpias h de um fluido é definida por.

$$h = U + \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2}\left(u^2 + v^2 + w^2\right) \tag{3.5}$$

Na qual U é a energia interna do elemento fluido. A equação da conservação da entalpia, descrita em **Versteeg e Malalasekera (2007)** é representada por:

$$\frac{Dh}{Dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla\left(k\nabla T\right) + \left[\begin{array}{l} \frac{\partial\left(u\tau_{xx}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(u\tau_{yx}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(u\tau_{zx}\right)}{\partial z} + \\ + \frac{\partial\left(v\tau_{xy}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(v\tau_{yy}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(v\tau_{zy}\right)}{\partial z} + \\ + \frac{\partial\left(w\tau_{xz}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(w\tau_{yz}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(w\tau_{zz}\right)}{\partial z} \end{array}\right] + S_E \tag{3.6}$$

A derivada substantiva que considera a variação da entalpia com o tempo e devido à advecção. O primeiro termo à direita da igualdade se refere à parcela de entalpia específica devida à variação da pressão em tempo. O segundo termo do lado direito da igualdade se refere à transferência térmica por condução. O terceiro representa a troca de energia devido ao escoamento do elemento de fluido através das tensões normais e cisalhantes com:

$$\tau_{xx} = 2\mu\frac{\partial u}{\partial x} + \lambda\nabla\,\mathrm{u} \tag{3.6a}$$

$$\tau_{yy} = 2\mu\frac{\partial v}{\partial y} + \lambda\nabla\,\mathrm{u} \tag{3.6b}$$

$$\tau_{zz} = 2\mu\frac{\partial w}{\partial z} + \lambda\nabla\,\mathrm{u} \tag{3.6c}$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) \tag{3.6d}$$

$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = \mu\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) \tag{3.6e}$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = \mu\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) \qquad (3.6f)$$

O último, S_E, é o termo fonte que representa fenômenos como radiação ou reações químicas.

A Equação para a conservação da energia presente em **Ansys CFX (2009)** é expressa como:

$$\frac{Dh_{tot}}{Dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \nabla.(\lambda \nabla T) + \nabla.\left(\mu \nabla \mathrm{u} + \nabla \mathrm{u}^T - \frac{2}{3}\nabla.\mathrm{u}\,\delta_{ij}\,\mathrm{u}\right) + S_E \qquad (3.7)$$

Conservação das espécies químicas

Por ser uma variável escalar, a conservação da fração mássica de um determinado componente i, Y_i, é representada por:

$$\frac{DY_i}{Dt} = \nabla\left(\Gamma_{i,eff} \nabla Y_i\right) + S_I \qquad (3.8)$$

Em que o primeiro termo à direita da igualdade se refere à difusividade efetiva do componente i e S_I representa o termo fonte da espécie i. A difusividade efetiva $\Gamma_{i,eff}$ é calculada em função da difusividade Γ_i de i em meio inerte (dado experimental geralmente obtido sob atmosfera de N_2), da viscosidade turbulenta μ_t, e do número de Schmidt turbulento Sc_t que relaciona as escalas de tempo de difusão viscosa e molecular.

$$\Gamma_{i,eff} = \Gamma_i + \frac{\mu_t}{Sc_t} \qquad (3.9)$$

O termo fonte, S_I, referente às reações químicas envolvendo o componente i, é representados pela relação (**Ansys CFX, 2009**):

$$S_I = W_I \sum_{k=1}^{K} (v''_{kI} - v'_{kI}) R_k \tag{3.10}$$

Em que v' se refere aos coeficientes estequiométricos dos reagentes e v'' aos produtos. R_k representa a taxa de progresso de reação elementar k posteriormente calculado pelo modelo de combustão (**Ansys CFX, 2009**). A conservação da massa implica em:

$$\sum_{I=A,B,C,\ldots}^{N} v'_{kI}\, I = \sum_{I=A,B,C,\ldots}^{N} v''_{kI}\, I \tag{3.11}$$

A interação entre as conservações de energia e de espécies químicas deve considerar o transporte difusivo de entalpia, h_i, realizado por cada fração mássica Y_i representada pelo termo:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\sum_{i}^{N} \Gamma_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j}\right] \tag{3.12}$$

Ao ser inserido na equação de conservação de energia, esta se torna:

$$\frac{Dh}{Dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \nabla\left(k\nabla T + \sum_{i}^{N} \Gamma_i h_i \nabla Y_i + \frac{\mu_t}{\mathrm{Pr}_t}\nabla h\right) + S_E \tag{3.13}$$

Em que os subscritos i referentes aos divergentes da equação (3.7) foram trocados por j para receber o termo de transporte difusivo de entalpia para cada espécie química.

Nas próximas sessões são apresentados em maiores detalhes os seguintes processos e fenômenos envolvidos na operação da caldeira de recuperação química:

- Turbulência;
- Combustão homogênea e heterogênea;
- Radiação;

- Arraste de particulados.

Ao final dessa sessão há uma breve ilustração a respeito dos fenômenos envolvidos na oxi-redução dos compostos de sódio que ocorrem no leito carbonizado.

3.3. Modelos de turbulência

A turbulência é um regime de operação de um sistema dinâmico cuja operação pode ser caracterizada por um número suficientemente elevado de graus de liberdade (**Silveira, 2006**). A complexidade do estudo da turbulência nasce da natureza aleatória das flutuações da velocidade no escoamento e da enorme quantidade de escalas de estruturas turbilhonares interagindo entre si. Dentre as alternativas iniciais utilizadas para turbulência, está o uso da decomposição de Reynolds, definida como a expressão de uma determinada variável como a soma da média temporal e da flutuação da mesma devido à influência da turbulência.

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \tag{3.14}$$

Ao realizar a decomposição de Reynolds para a velocidade do escoamento na equação de Navier-Stokes seguida da aplicação do operador média temporal em todos os termos da equação, surge o termo das tensões de Reynolds, $-\rho\overline{u_i' u_j'}$, cuja solução analítica ou cálculo computacional são tecnicamente inviáveis. Assim as tensões de Reynolds são expressas por momentos estatísticos de ordem superior que geram novas equações de transporte para as propriedades médias, suas respectivas flutuações e as combinações destas. No entanto as equações de transporte instantâneas podem sofrer manipulações e serem avaliadas por uma média temporal, espacial, ou ainda de outra forma. Essas manipulações permitem resolver de forma aproximada a influência das pequenas escalas no escoamento, resultando em um novo grupo de equações que demandam menor esforço computacional para serem resolvidas (**Silveira, 2006**). Contudo, o problema de fechamento da turbulência acrescenta novas incógnitas ao sistema, tornando necessário o uso de modelos de turbulência para determinar essas incógnitas a partir das variáveis conhecidas. Na

impossibilidade de se obter uma solução direta para as tensões de Reynolds e na necessidade de se alcançarem resultados coerentes, mesmo que muitas vezes imprecisos, uma alternativa encontrada é sua modelagem.

3.3.1. Modelos RANS

Os modelos que utilizam a decomposição da velocidade do escoamento em média temporal e flutuações são denominados modelos RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*). Quanto maior for o número de equações de transporte geradas, maior o número de variáveis e de equações necessárias utilizadas para a construção do modelo. A precisão dos resultados e o custo computacional necessário crescem com a quantidade de equações de transporte utilizadas. A Tabela 3.2 apresenta alguns dos principais modelos RANS em função do número de equações de transporte.

Tabela 3.2: Principais modelos RANS.

Nº de equações de transporte	Nome do modelo
0	Comprimento de mistura
1	Spalart-Allmaras
2	Família k-ε k-ω Menter k-ω (SST) Tensões algébricas
7	Tensões de Reynolds

Fonte: **Versteeg e Malalasekera (2007).**

Os modelos RANS de zero e de uma equação mostram-se eficazes no estudo de vários casos bidimensionais simples, porém são incapazes de representar escoamentos tridimensionais e bidimensionais nos quais fenômenos difusivos causam modificações significativas no comportamento médio do escoamento, como, por exemplo, recirculação (**Versteeg e Malalasekera, 2007**). Os modelos RANS de duas equações de transporte se mostram boas alternativas para a representação do comportamento médio do campo de velocidade. Dentre os

quais, destaca-se o modelo k-ε padrão, considerado o mais popularmente utilizado e validado em casos industriais.

Modelo k-ε padrão. O modelo k-ε padrão foi inicialmente desenvolvido por Chou[10] em 1945, Davidou[11] em 1961 e Harlow e Nakayama em 1968[12] e oficialmente apresentado como novo modelo por **Jones e Launder (1972)**. As variáveis-chave desse modelo, energia cinética turbulenta k e sua taxa de dissipação ε são acopladas através das suas próprias equações, pelos termos que representam suas respectivas taxas de produção e dissipação. O modelo necessita de condições iniciais de velocidade e pressão para o cálculo do escoamento, valores iniciais de k e ε ou da intensidade turbulenta T (expressa em porcentagem) e uma estimativa do comprimento característico da estrutura turbilhonar para o cálculo da turbulência.

Assim como os modelos RANS de zero e uma equação de transporte, o modelo considera o escoamento sendo isotrópico, ou seja, tensões de cisalhamento idênticas nas três componentes cartesianas. Essa consideração implica na sua principal limitação: a incapacidade de representar escoamentos significamente anisotrópicos como escoamentos parietais, rotacionais "*swirl*", com fluxo secundário, entre outros (**Eaton *et al.*, 1999** e **Versteeg e Malalasekera, 2007**).

O modelo RANS de duas equações k-ε, expresso pelas equações de balanço das variáveis k e ε pode ser expresso de várias formas, sendo que o formalismo escolhido segue o descrito por **Wilcox (1993)**, em que é necessário ter previamente uma estimativa da viscosidade turbulenta e do tensor das tensões de Reynolds.

Viscosidade turbulenta:

---

[10] Chou, P. Y., On the Velocity Correlations and the Solutions of the Equations of Turbulent Fluctuation. Quart. Appl. Math.., Vol 3, p. 38, 1945. ***opus cit in*** Wilcox (1994).

[11] Davidov, B. I., On Statistical Dynamics of an Incompressible Fluid. Doklady A. N., SSSR., Vol 136, p. 47, 1968. ***opus cit in*** Wilcox (1994).

[12] Harlow, F. H., Nakayama, P. I., Transport of turbulence energy decay rate. Los Alamos National Laboratory Report No. LA-3854. Los Alamos, N M, 1968. ***opus cit in*** Eaton (1997).

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{3.15}$$

Para o caso de representação de estruturas turbilhonares em equilíbrio, no qual as taxas de produção e dissipação da energia cinética turbulenta se equivalem, assume-se a aproximação de Boussinesq, na qual o tensor das tensões de Reynolds pode ser aproximado por:

$$\tau_{ij} = -\frac{2}{3}\rho k \delta_{ij} \tag{3.16}$$

A energia cinética turbulenta, k, é definida por:

$$k = \frac{1}{2}\left(\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}\right) \tag{3.17}$$

Cuja equação de transporte é:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla\left(\rho k \bar{\mathrm{u}}\right) = \tau_{ij}\nabla\bar{\mathrm{u}} - \rho\varepsilon + \nabla\left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k}\right)\nabla k\right] \tag{3.18}$$

Em que o tensor das tensões τ_{ij} se refere à soma de todos os tensores em cada uma das direções cartesianas aplicadas nas direções.

$$\tau_{ij} = \tau_{xx} + \tau_{xy} + \tau_{xz} + \tau_{yx} + \tau_{yy} + \tau_{yz} + \tau_{zx} + \tau_{zy} + \tau_{zz}$$

Na equação (3.18), do lado esquerdo da igualdade o primeiro termo é taxa de variação temporal, $\frac{\partial(\rho k)}{\partial t}$, seguido do termo referente à advecção, $\nabla\left(\rho k \bar{\mathrm{u}}\right)$. Do lado direito o termo referente à de produção, $\tau_{ij}\nabla\bar{\mathrm{u}}$, representam a taxa na qual há transferência de energia do escoamento principal à turbulência. O próximo termo, $\rho\varepsilon$, representa a dissipação de k que também pode ser interpretado como a taxa em que a energia cinética é transferida ao escoamento para a forma de energia interna (**Wilcox, 1993**). Dentro dos colchetes tem-se em ordem: a difusão de k devido ao processo natural de transporte molecular do próprio fluido

(**Wilcox, 1993**) e devido ao transporte turbulento de k, que expressa como a energia cinética é transferida entre as estruturas por meio da turbulência.

Equação de transporte para ε é dada por:

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t}+\nabla\left(\rho\varepsilon\bar{\mathrm{u}}\right)=C_{1\varepsilon}\frac{\varepsilon}{k}\tau_{ij}\nabla\bar{\mathrm{u}}-C_{2\varepsilon}\rho\frac{\varepsilon^2}{k}+\nabla\left[\left(\mu+\frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon}\right)\nabla\varepsilon\right] \tag{3.19}$$

A equação (3.19) segue uma lógica similar à equação (3.18) na qual há os termos de variação temporal e convectivos antes da igualdade e os termos de produção, dissipação, difusão molecular e transporte turbulento de ε após a igualdade. É possível observar uma relação entre as equações de k e ε nos termos de produção de k e de produção e dissipação de ε em suas respectivas equações (3.18) e (3.19).

O modelo ainda necessita que sejam informados os valores de cinco parâmetros-chave, três relações complementares e duas constantes de fechamento. Abaixo são ilustrados os valores mais comumente utilizados para esses parâmetros, descritos por **Wilcox (1993)** e **Eaton *et al.* (1999)**, embora não sejam os mesmos valores originalmente sugeridos pelos próprios **Jones e Launder (1972)** na criação do modelo.

$C_\mu = 0{,}09$; $\sigma_k = 1{,}00$; $\sigma_\varepsilon = 1{,}30$; $C_{\varepsilon 1} = 1{,}44$; $C_{\varepsilon 2} = 1{,}92$.

O uso de ferramentas estatísticas nas equações de Navier-Stokes possibilita a modificação do modelo k-ε padrão o tornando capaz de representar um escoamento muito anisotrópico. No caso de um sistema com escoamentos rotacionais, é muito utilizado o RNG k-ε (*Renormalization Group* k-ε). Esse modelo remove sistematicamente as menores escalas da turbulência expressando seus efeitos em termos de grandes escalas de movimento e de uma viscosidade modificada (**Versteeg e Malalasekera, 2007; Eaton *et al.*, 1999, Fan *et al.*, 2001; Pyykönen e Jokiniemi, 2003; Rahimi *et al.*, 2006**). No entanto, o modelo RNG k-ε não é aconselhável para casos gerais de escoamentos confinados com uma direção predominante, nos quais o uso do

modelo k-ε padrão oferece melhor custo/benefício (**Versteeg e Malalaekera, 2007**).

Modelo k-ω. Inicialmente proposto por Kolmogorov em 1942 (**Wilcox, 1994**), este modelo utiliza o conceito da energia cinética turbulenta, k, e da taxa de dissipação de energia por unidade de volume e tempo, ω, mais comumente conhecida como frequência turbulenta definida como $\omega = k/\varepsilon$ cuja unidade é s^{-1} (**Versteeg e Malalasekera, 2007**). Desde sua apresentação em 1942, o modelo RANS k-ω tem sido modificado com colaborações de pesquisadores da área como Wilcox a partir de 1988 (**Wilcox, 1993**) e Menter a partir de 1992 (**Versteeg e Malalasekera, 2007**), podendo ser considerado atualmente um dos modelos de turbulência mais adequados para representação dos efeitos de parede. A viscosidade cinemática turbulenta, expressa em função das suas variáveis características é descrita como:

$$\mu_T = \rho \frac{k}{\omega} \tag{3.20}$$

Essa definição de viscosidade turbulenta é utilizada para expressar o tensor das tensões de Reynolds.

$$-\rho\overline{\mathrm{u'u'}} = 2\mu_T \mathrm{S} - \frac{2}{3}\rho k\delta_{ij} = \mu_T\left(\frac{\partial\overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial\overline{u_j}}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\rho k\delta_{ij} \tag{3.21}$$

Wilcox k-ω. A versão do modelo RANS k-ω desenvolvida e que vem sendo aprimorada por Wilcox desde 1988 apresenta as seguintes equações de transporte para suas variáveis:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla\left(\rho\overline{k\,\mathrm{u}}\right) = \nabla\left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k}\right)\nabla k\right] + \left(2\mu_T\tau_{ij}.\tau_{ij} - \frac{2}{3}\rho k\nabla\overline{\mathrm{u}}\delta_{ij}\right) - \beta^*\rho k\delta_{ij} \tag{3.22}$$

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \nabla\left(\rho\omega\overline{\mathrm{u}}\right) = \nabla\left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k}\right)\nabla\omega\right] + \gamma_1\left(2\mu_T\tau_{ij}.\tau_{ij} - \frac{2}{3}\rho\omega\nabla\overline{\mathrm{u}}\delta_{ij}\right) - \beta_1\rho\omega^2 \tag{3.23}$$

Assim como no caso do modelo k-ε padrão, ainda são necessários valores de cinco parâmetros-chave (**Versteeg e Malalasekera, 2007**).

$$\sigma_k = 2{,}00; \qquad \sigma_\omega = 2{,}00; \qquad \gamma_1 = 0{,}533; \qquad \beta_1 = 0{,}075; \qquad \beta^* = 0{,}09.$$

As condições de contorno necessárias para o uso modelo diferem um pouco em relação aos da família k-ε. Próximo às paredes o valor de k tende a zero e o de ω tende a infinito, porém esse último pode ser representado por um valor numérico elevado ou por uma relação em função da viscosidade e da distância local do elemento de malha em relação à parede, ambos assumindo um enorme valor da frequência turbulenta (**Versteeg e Malalasekera, 2007**). Este comportamento é totalmente coerente com a definição da viscosidade turbulenta em função de k e ω, pois próximo às paredes os efeitos moleculares devem prevalecer sobre os efeitos turbulentos, fato evidenciado pela aproximação de valor nulo desta à medida que o escoamento se aproxima das paredes. A maior limitação do problema reside em regiões distantes das paredes (escoamento livre) porque os valores de ambos k e ω tendem a zero, o que implica numa viscosidade turbulenta indefinida de acordo com a equação (3.20).

Menter k-ω ou SST. Em 1992, Menter reparou que os resultados do modelo k-ε padrão se mostravam menos sensíveis a valores arbitrários em condições de escoamento livre, porém apresentam resultados insatisfatórios nas proximidades das paredes (**Versteeg e Malalasekera, 2007**), justamente o comportamento oposto ao modelo k-ω e suas evoluções desenvolvidas até então. Dessa forma Menter propôs um modelo híbrido k-ε e k-ω em que funcionasse como k-ε longe das paredes, no escoamento totalmente turbulento e como k-ω na região próxima às paredes. Este modelo é conhecido como modelo Menter k-ω ou modelo de transporte das tensões de cisalhamento (*Shear Stress Transport, SST*) em que o esquema da Figura 3.3 ilustra os domínios de atuação de cada modelo RANS.

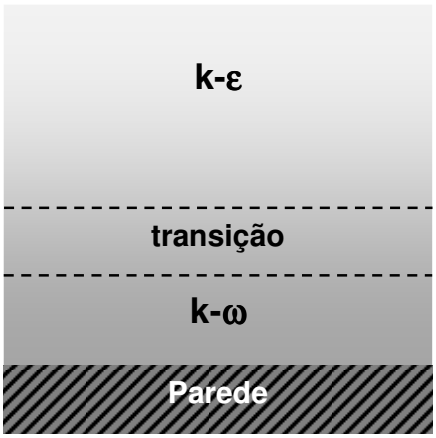

Figura 3.3: Representação esquemática das regiões de atuação dos modelos k-ε e k-ω no modelo SST adotado no presente trabalho.

A equação de transporte para k permanece a mesma da versão Wilcox do modelo k-ω e a equação para ε sofreu uma modificação em que $\varepsilon = k\omega$, gerando uma nova equação de transporte para ω.

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \nabla\left(\rho\omega\overline{u}\right) = \left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_{\omega,1}}\right)\nabla^2\omega + \gamma_2\left(2\mu_T\tau_{ij}.\tau_{ij} - \frac{2}{3}\rho\omega\nabla\overline{u_i}\delta_{ij}\right) - \\ - \beta_2\rho\omega^2 + 2\frac{\rho}{\sigma_{\omega,2}\omega}\nabla k\nabla\omega \qquad (3.24)$$

Ao comparar as equações (3.23) e (3.24), a evolução do modelo é mais evidenciada no último termo da equação (3.24) que representa uma taxa de difusão cruzada de k e ω originada da transformação $\varepsilon = k\omega$. As constantes necessárias à sua aplicação são (**Versteeg e Malalasekera, 2007**):

σ_k = 1,00; $\sigma_{\omega,1}$ = 2,00; $\sigma_{\omega,2}$ = 1,17; γ_2 = 0,44; β_2 = 0,083; β^* = 0,09

Para que a transição de um modelo para o outro seja realizada suavemente, evitando descontinuidades nos resultados do escoamento, foram desenvolvidos formas de amortecimento (*blending functions*). Inserido na equação de transporte de ω, o amortecimento modifica o termo de difusão cruzada e atua na utilização das constantes de cada modelo.

Para fechar as principais limitações de cada modelo envolvido no modelo SST foram definidos limites para os valores da viscosidade turbulenta e para o termo de produção de energia cinética turbulenta, visto que estes podem resultar em problemas de indefinição numérica. A viscosidade turbulenta é limitada por:

$$\mu_T = \frac{a_1 \rho k}{\max\left(a_1 \omega, \sqrt{2\tau_{ij}.\tau_{ij}} F_2\right)} \tag{3.25}$$

Em que a_1 é uma constante e F_2 é a chamada função de mistura. O termo de produção da energia cinética turbulenta é limitado por:

$$P_k = \min\left(10\beta^* \rho k\omega, 2\mu_T \tau_{ij}.\tau_{ij} - \frac{2}{3}\rho k \nabla \overline{u_i} \delta_{ij}\right) \tag{3.26}$$

3.4. Combustão homogênea em fase gasosa

Apesar do licor preto ser um combustível líquido com alto teor de sólidos secos, a maior parte da sua queima ocorre em fase gasosa através da combustão dos voláteis liberados em função da elevada temperatura, acima de 1000 K.

Mesmo na ausência de turbulência, a combustão em fase gasosa é um assunto de grande complexidade, pois envolve mecanismos cinéticos com inúmeras espécies, reações e equilíbrios químicos. Sabe-se também que a combustão em fase gasosa é fortemente dependente do escoamento, o que sugere uma primeira classificação do processo de combustão feita entre chamas laminares e turbulentas. A teoria a respeito de chamas laminares já é bem estabelecida como pode ser visto em **Kuo (1986) e Turns (2000**). Uma descrição detalhada de mecanismos químicos em chamas laminares pode precisar da especificação de centenas de espécies e até milhares de reações o que é numericamente ou até tecnicamente inviável (**Poinsot e Veynante, 2005**).

Como a própria área de estudo da turbulência se encontra em aberto, o estudo de chamas e combustão turbulentas é um desafio ainda mais complexo, uma vez que as trocas térmicas, a transferência de massa e as taxas de reação devem

ser acopladas adequadamente ao escoamento. Chamas turbulentas são frequentemente caracterizadas pela presença de ruídos e flutuações rápidas no envelopamento das mesmas, sendo tecnicamente inviável a definição de propriedades e variáveis importantes, como velocidade de propagação da chama devido à dificuldade de obtenção de dados experimentais (**Kuo, 1986**). Tal dificuldade se deve às propriedades turbulentas serem funções do escoamento e não do fluido.

Outra forma complementar de classificação muito utilizada no estudo da combustão é em função da disposição dos reagentes antes da formação da chama:

- Chamas pré-misturadas. Os reagentes se encontram perfeitamente misturados antes das reações químicas.
- Chamas de difusão não pré-misturadas. Os reagentes se difundem entrando em contato entre si enquanto as reações químicas ocorrem.

A maioria dos equipamentos industriais de queima como caldeiras e fornos, operam com chama de difusão turbulenta não pré-misturada devido à sua maior flexibilidade, controle e segurança de operação quando comparados aos equipamentos que usam chamas pré-misturadas. Maiores detalhes a respeito de chamas pré-misturadas podem ser encontradas em **Turns (2000)** e **Kuo (1986)**. A combustão dos voláteis liberados pelas gotas de licor preto ocorre ao longo de suas trajetórias numa atmosfera em que a combustão homogênea já está acontecendo. Sendo assim, é possível afirmar que combustão homogênea dos voláteis possui características de combustão não pré-misturada.

O contato entre o combustível e o oxidante, ambos em fase gasosa, só ocorre durante a liberação de voláteis das gotas de licor, após a secagem. A matéria orgânica do licor preto consiste nos produtos da degradação de lignina, polissacarídeos, ácidos sacáricos e alguns extrativos. Assim que a temperatura das gotas atinge 470 K, esses compostos começam a degradar e liberam voláteis na fase gasosa. Alcatrão é liberado como produto primário da pirólise, porém é rapidamente degradado a CO_2, CO, H_2, H_2O, hidrocarbonetos leves, H_2S, mercaptanos e outros compostos organosulforosos, NO e NH_3 (**Adams et**

al., 1997). Dentre os voláteis liberados, apenas os hidrocarbonetos leves, aqui representados pelo metano, e o monóxido de carbono são mais significantes como combustíveis das reações de combustão homogênea do licor. Uma vez liberados na fase gasosa, precisam entrar em contato com o oxigênio molecular externo à gota e, provavelmente, à primeira camada gasosa que envolve a gota. Sendo assim, a combustão depende não só da cinética química como também da mistura dos reagentes, esta última fortemente ligada ao transporte turbulento. O adimensional que relaciona as escalas de tempo para a cinética química e mistura de acordo com o escoamento é o número de Damköhler, $Da = \frac{t_{escoamento}}{t_{químico}}$.

Para Da << 1, o processo de combustão é governado pelas taxas de reação, pois $t_{químico} > t_{escoamento}$. Já para o caso de Da >> 1, a combustão é governada pelas taxas de mistura, fortemente vinculadas ao regime do escoamento, podendo considerar as reações químicas rápidas e instantâneas. As maiores dificuldades de simulação são encontradas em processos cujo Da se encontra numa faixa próxima a 1, o que implica que ambos tempos de cinética e mistura são determinantes na combustão.

O software Ansys CFX 13.0, utilizado no presente trabalho, dispõe de um relação dos modelos de combustão recomendados de acordo com o regime do escoamento, número Da e a disposição dos reagentes antes da combustão na Tabela 3.3. Estão destacados em negrito os modelos de combustão aplicáveis à presente simulação da caldeira de recuperação.

Tabela 3.3: Modelos de combustão e suas respectivas características de simulação.

Modelo de dissipação das escalas turbilhonares* ***Eddy Dissipation Model* (EDM)**	**Turbulento. Taxa de reação dominada pela mistura dos reagentes.**
Modelo de Taxa Química Finita* *Finite Rate Chemistry Mode* (FRC)	Laminar ou turbulento, baixo Da. Taxa de reação dominada pela cinética química, dados de cinética química necessários. Pode precisar de uma inicialização para ignição.
Combinado EDM/FRC	**Turbulento, faixa mais ampla de Da. Dados de cinética química necessários. Pode precisar de uma inicialização para ignição.**
Modelo Flamelet laminar ***Laminar Flamelet Model***	**Turbulento, reações químicas rápidas, alto Da. Combustão não pré-misturada. Vazões combustível e oxidante bem definidas. Uso de biblioteca de dados químicos.**
Modelo da velocidade de queima* *Burning Velocity Model* (BMV) *Partially Remixed, Turbulent Flame Closure*	Turbulento. Combustão pré-misturada ou parcialmente pré-misturada. Combustível e oxidante podem estar misturados. Uso de biblioteca de dados químicos

Nota: *Tradução livre Fonte: **Ansys CFX (2009)**

3.4.1. Modelo de dissipação das escalas turbilhonares (*Eddy Dissipation Model*, EDM)

O modelo EDM tem sido muito utilizado em chamas de difusão turbulentas para equipamentos que envolvam combustão não pré-misturada turbulenta. Devido à elevada complexidade envolvida na liberação e mistura dos voláteis com a atmosfera contendo O_2, a combustão do licor em fase gasosa pode ser considerada determinada pelo tempo necessário para que os reagentes entrem em contato. Sendo assim, o tempo de mistura exerce maior influência na combustão do que o tempo característico das reações químicas. Portanto, a consideração de que $Da >> 1$ pode ser aplicada principalmente na região inferior da fornalha, onde maior parte da queima ocorre.

O modelo de dissipação das escalas turbilhonares (EDM), também chamado de *Eddy Break-up Model* em **Versteeg e Malalasekera (2007**), se baseia na premissa que as reações químicas são rápidas em relação aos processos de transporte no escoamento (**Ansys CFX, 2009**)[13]. Portanto é considerado que, quando oxidante e combustível entram em contato, as reações de combustão ocorrem instantaneamente e seus respectivos produtos são formados. Para escoamentos turbulentos, o tempo de mistura é considerado o tempo característico turbulento comumente definido por:

$$\tau_t = \frac{k}{\varepsilon} \tag{3.27}$$

O consumo de seus reagentes ou geração de produtos, expressos em função do tempo característico turbulento τ_t (**Versteeg e Malalasekera, 2007, Ansys CFX, 2009**) é expresso por:

$$R_{fuel} = -A\frac{\overline{\rho}\tilde{Y}_{fuel}}{\nu'_{fuel}}\frac{\varepsilon}{k} \tag{3.28}$$

$$R_{ox} = -A\frac{\overline{\rho}\tilde{Y}_{ox}}{\nu'_{ox}}\frac{\varepsilon}{k} \tag{3.29}$$

$$R_{prod,i} = AB\frac{\overline{\rho}\tilde{Y}_{prod,i}}{\nu''_{prod,i}}\frac{\varepsilon}{k} \tag{3.30}$$

Em que:

ν'_{fuel} = coeficiente estequiométrico do combustível

ν'_{ox} = coeficiente estequiométrico do oxidante

$\nu''_{prod,\,i}$ = coeficiente estequiométrico do produto i na reação

[13] Vale ressaltar que existe uma possível confusão com o nome do modelo, pois em Versteeg e Malalasekera (2007), há menção ao conceito de dissipação de escalas turbilhonares (*Eddy Dissipatin Concept, EDC*) que é uma modificação do *Eddy Break-up Model* (nominação encontrada em Versteeg e Malalasekera, 2007) ou EDM que incorpora a influência de estruturas turbilhonares finas em na cinética da combustão.

A e B = constantes características do modelo

No trabalho de **Yin *et al.* (2008)** foram testados vários pares dessas constantes para a combustão homogênea dos gases de combustão numa caldeira de queima de biomassa. Dentre todos os valores testados, o melhor ajuste foi obtido para A = 0,65 e B = 0,5. Caso haja interesse em desconsiderar a influência da geração dos produtos o parâmetro B deve ser nulo, B = 0.

Em todas as equações, as frações mássicas são expressas em média de Favre. A combustão é comumente representada pelo consumo do combustível, no entanto, sua taxa de consumo é expressa de acordo com o valor mínimo dentre as taxas apresentadas nas equações (3.28) a (3.30).

$$R_{fuel} = -A\overline{\rho}\frac{\varepsilon}{k}\min\left[\frac{\tilde{Y}_{fuel}}{v'_{fuel}}, \frac{\tilde{Y}_{ox}}{v'_{ox}}, -B\frac{\tilde{Y}_{prod,i}}{v''_{prod,i}}\right] \tag{3.31}$$

O modelo EDM está entre os modelos mais simples de combustão, pois utiliza apenas reações globais. Como será visto na próxima sessão, é muito comum a aplicação do modelo EDM utilizando duas ou mais reações paralelas em que um dos produtos de uma das reações é reagente de outras, formando os mesmos produtos finais da reação global. De acordo com **Turns (2000)**, a ocorrência de etapas intermediárias e reações elementares reversíveis envolvendo espécies instáveis fora do equilíbrio consomem energia suficiente para que a temperatura final do processo de combustão gasosa seja significantemente abaixo da temperatura prevista pela reação global de combustão. De fato, não é realista considerar que as moléculas do combustível irão sempre se chocar com as moléculas do oxidante promovendo o rompimento de suas respectivas ligações químicas seguidas de liberação de energia, sem haver qualquer influência desta nas moléculas vizinhas apenas com a formação de novas ligações referentes aos produtos esperados. Também é irreal desconsiderar a ocorrência de qualquer outra espécie química que não seja pertencentes à reação global, geralmente expressa por:

Combustível +a Oxidante $\rightarrow$ b Produtos.

Além do licor preto ser uma mistura complexa de polímeros entrelaçados, moléculas inorgânicas, compostos sólidos e líquidos, sua composição química apresenta grande variabilidade, pois também é influenciada por um grande número de fatores externos como o processo de produção de celulose, tipo de madeira processada, localização da floresta, entre outros. Como se a própria caracterização não fornecesse variabilidade suficiente para a emissão de voláteis a sofrerem queima, de acordo com **Wintoko *et al.* (2007)** a própria etapa de volatilização (pirólise) é determinada por fatores externos (temperatura e composição química da fase gasosa) e internos ao licor (grau de inchamento). Portanto é de se esperar discrepâncias significativas na literatura entre as concentrações dos compostos liberados na volatilização.

De acordo com **Marklund e Gebart (2007)** e **Marklund *et al.* (2007)** os compostos voláteis sofrem reações de combustão ao entrar em contato com a fase gasosa logo após serem liberados. As principais reações de combustão envolvendo o metano e seus sub-produtos são:

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad \text{(R1)}$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \text{(R2)}$$

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \quad \text{(R3)}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad \text{(R4)}$$

Durante as etapas de secagem e volatilização, apesar da perda de massa, a gota de licor sofre inchamento devido à propriedade plástica do mesmo ao exercer uma resistência superficial à liberação do vapor de água e dos voláteis. Na temperatura final de volatilização, a gota já se encontra no seu volume máximo (**Fakhrai, 2002**), com características de sólido poroso iniciando a queima do carbonizado do licor com seu consumo por oxidação direta provocando redução significativa do tamanho da partícula.

De acordo com **Turns (2000)**, existe uma grande variedade de mecanismos propostos para a combustão do metano envolvendo um grande número de reações e espécies químicas. Como a queima de hidrocarbonetos leves do

carvão mineral ou vegetal é frequentemente representada pela combustão do CH_4 seguida pela queima do CO (**ASTM D, 1984**[14]), é razoável representar a combustão da fase homogênea do licor pelas reações de queima desses dois gases combustíveis. Dentre os mecanismos de combustão homogênea presentes na biblioteca do software **Ansys CFX 13 (2009)**, os mecanismos de combustão de CH_4 *Air Methane* WD1, *Air Methane* WD2 e *Air Methane WGS* compostos por uma, duas e quatro reações, respectivamente, merecem destaque por ilustrar diferentes graus de simplificação apenas com a adição de uma ou duas reações químicas a mais. A Tabela 3.4 mostra as reações químicas de cada mecanismo.

Tabela 3.4: Reações químicas dos mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS para combustão homogênea do CH_4 contidos na biblioteca do **Ansys CFX 13.**

Air Methane WD1	*Air Methane* WD2	*Air Methane* WGS
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$CH_4 + 3/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$
	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
		$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$
		$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$

Fonte: **Ansys CFX 13 (2009)**

3.5. Combustão heterogênea do licor preto

Apesar do licor preto ser um combustível líquido e sua combustão ser predominantemente dos voláteis liberados em fase gasosa, sua queima não deve ser representada pelas estratégias normalmente utilizadas para líquidos, disponíveis em **Kuo (1986)** e **Turns (2000)**, em que a evaporação consome o próprio combustível provocando redução das partículas antes mesmo da pirólise. Durante as etapas de secagem e volatilização, além da perda de massa, a gota sofre inchamento e, com o aumento seu volume, sua densidade diminui de forma significativa. Na temperatura final de volatilização, a gota se encontra no seu

[14] American Society for Testing and Materials, Committee D-5 on Coal and Coke, *ASTM Standards on Coal and Coke*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1984). ***opus cit in*** Smith and Smoot (1990).

volume máximo (**Fakhrai, 2002**), com características de sólido poroso e ignita iniciando a etapa de queima do carbonizado do licor com consumo por oxidação direta provocando redução significativa de seu tamanho. Nesse aspecto, a queima do licor é similar a de combustíveis sólidos sob regime pseudo-permanente como o carvão. No entanto, para fins de modelagem, é considerado que a perda de massa devido à secagem e a volatilização não promove quaisquer modificações nas dimensões das partículas sendo compensada pela variação de sua densidade. A gota de licor preto não é inteiramente composta pelo combustível. Há um significativo teor de umidade a ser retirado antes que o processo de combustão se inicie e, este por sua vez não consome totalmente a partícula, pois há componentes que permanecem sólidos ao final da última etapa da combustão que, inclusive, participam de reações de redução. As três etapas básicas da combustão do licor são (**Adams *et al.*, 1997**):

- secagem;
- volatilização e;
- queima do carbonizado do licor.

Dependendo das taxas de secagem, volatilização e consumo do carbonizado do licor, o processo de combustão pode ser limitado pela transferência de massa ou pela cinética química **(Souza-Santos, 2005)**. Paralelamente a estas etapas, ocorrem a queima homogênea dos voláteis em fase gasosa e o inchamento ou encolhimento das gotas. A Figura 3.4 apresenta um esquema desses processos.

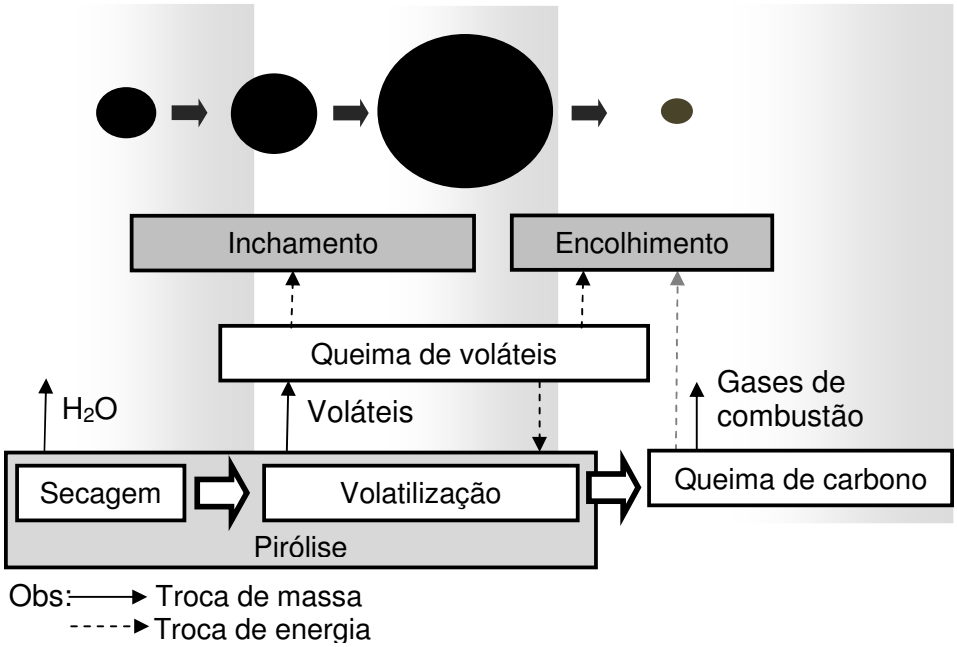

Figura 3.4: Principais etapas da queima da gota de licor preto com representação da variação do seu tamanho.

A maior diferença da queima do licor preto em relação a outros combustíveis sólidos está na grande variação de tamanho da gota no processo de combustão. De acordo com **Adams *et al.* (1997)**, o diâmetro das gotas de licor pode aumentar até 3 a 4 vezes e seu volume pode aumentar até 20 a 50 vezes do menor (fim da combustão) para o maior tamanho registrado durante a queima (fim da volatilização), se tornando mais poroso à medida que o processo ocorre.

Estão disponíveis na literatura uma grande variedade de modelos e representações de cada uma das etapas da combustão do licor cuja complexidade e representatividade têm evoluído com o passar do tempo (**Kuo, 1986 e Turns, 2000**). No entanto, tais modelos devem respeitar às análises imediata e química de C-H-N, necessárias para a caracterização de qualquer combustível sólido de acordo com a norma **ASTM D (1984)**.

A análise imediata (*proximate analysis*) apresenta as frações mássicas relativas a cada uma das etapas da combustão através da avaliação da perda de massa em cada temperatura característica. De acordo com **Souza-Santos (2005)**, as frações mássicas referentes a cada etapa da combustão para o carvão são obtidas da seguinte forma:

- Umidade: Fração mássica perdida devido ao tratamento térmico da amostra do combustível sob atmosfera inerte a 378 K até que não seja mais observada variação de peso.

- Voláteis: Após passar pela determinação de umidade, se refere à massa perdida ao deixar a amostra sob atmosfera inerte a 1300 K até que não seja observada nenhuma variação de peso.

- Carbono fixo: Obtido ao deixar a mostra que já sofreu volatilização reagindo com oxigênio até que não seja observada variação de massa.

- Cinzas: Massa restante da mesma amostra sujeita às demais determinações.

Todas as determinações são descritas em termos de frações mássicas relacionadas à massa da amostra original anterior a qualquer tratamento térmico. A Tabela 3.5 ilustra a análise imediata apresentada por **Marklund e Gebart (2007)** que discrimina cada espécie de acordo com a etapa da queima do licor na qual é liberada e sua respectiva simplificação em termos de fração mássica de cada etapa da combustão.

Tabela 3.5: Espécies químicas discriminadas por etapa da análise imediata para o licor preto e sua respectiva simplificação de acordo com a ASTM D (1984)[15].

Espécie	% peso	% mol	Mat. aproximado	Fração mássica	Grupo
H_2O	28,0	37,6	Umidade	0,3391	Cinzas
H_2S	2,18	1,55	Material volátil	0,2800	Umidade
CO	15,1	13,1	Material volátil	0,0965	Carbono Fixo
CO_2	2,97	1,63	Material volátil	0,2844	Voláteis
H_2	0,64	7,73	Material volátil		
CH_4	7,55	11,4	Material volátil		
C	9,65	19,5	Carbono fixo		
Na_2SO_4	4,45	0,76	Fundido		
Na_2S	0,35	0,11	Fundido		
Na_2CO_3	29,1	6,65	Fundido		

Fonte: **Marklund e Gebart (2007).**

A definição de análise química C-H-N (*ultimate analysis*) encontrada na norma norte-americana **ASTM D (1984)**[13] para combustão de carvão é a "*determinação de carbono e hidrogênio como encontrados nos produtos gasosos de sua combustão completa, a determinação de enxofre, nitrogênio e cinzas como um todo e a estimativa de oxigênio pela diferença*" (tradução livre). De forma mais simplificada **Smith e Smoot (1990)** a definem como uma medida absoluta dos elementos básicos constituintes no carvão. O carbono determinado na análise C-H-N inclui o carbono de matéria orgânica assim como o encontrado originalmente em carbonatos minerais. O hidrogênio inclui todo hidrogênio presente em matéria orgânica, o deixado na amostra após a etapa de secagem e o proveniente da água presente em compostos hidratados (**Smith e Smoot, 1990**). Com base nos resultados de **Marklund e Gebart (2007)** apresentados na Tabela 3.5 para as espécies presentes nos voláteis e C no carbonizado, foi calculada uma análise química C-H-N expressa em frações mássicas cujo total é a soma desses dois grupos (voláteis + carbono fixo = 0,3809), apresentada na Tabela 3.6.

[15] American Society for Testing and Materials, Committee D-5 on Coal and Coke, *ASTM Standards on Coal and Coke*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1984). ***opus cit in*** Smith and Smoot (1990).

Tabela 3.6: Análise química C-H-N do licor preto baseada nas percentagens mássicas de voláteis e carbono fixo de **Marklund e Gebart (2007)** de acordo com a ASTM D.

Elemento	Fração mássica
C	0,1103
H	0,2101
O	0,0398
N	0
Cl	0
S	0,0207
total	0,3809

A seguir, cada um dos processos principais da combustão do licor é brevemente ilustrado.

3.5.1. Secagem

A evolução tecnológica das caldeiras de recuperação tem avançado no sentido de aumentar cada vez mais o teor de sólidos secos do licor preto alimentado, atualmente entre 75 a 85%. Esse aumento é desejado com o intuito de reduzir o significativo custo energético da secagem, antes da liberação de voláteis do licor preto se iniciar.

A taxa de transferência térmica da secagem é descrita, como por exemplo em **Adams *et al.* (1997)** e **Järvinen *et al.* (2004),** para uma gota de interior isotérmico por:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{(T_g - T_p)A}{R_t} \tag{3.32}$$

Em que:

T_g = temperatura da fase gasosa em torno da gota [°C]

T_p = temperatura da gota [°C]

A = área superficial da gota, $A = \pi(1{,}54D_p)^2$ [m^2]

R_t = resistência à transferência térmica [°C/W]

A temperatura da fase gasosa em torno da gota é uma condição de contorno necessária ao procedimento de cálculo. O fator de 1,54 deve ser usado no cálculo da área porque considera o inchamento do licor durante a secagem (**Adams *et al.*, 1997**). **Järvinen *et al.* (2004)** apresentam três níveis de modelagem em relação à profundidade e quantidade de detalhes para a resistência da gota à transferência de massa e energia baseados na quantidade de fenômenos considerados. No modelo mais simples mostrado por **Adams *et al.* (1997)** a resistência R_t é calculada por:

$$R_t = \frac{1}{h'} + \frac{D_p}{6k_{gota}} \tag{3.33}$$

Em que :

h' = coeficiente aparente de troca térmica externa [W/°C.m^2];

D_p = diâmetro da gota [m];

k_{gota} = condutividade térmica aparente da gota [W/°C.m];

O coeficiente aparente de troca térmica deve considerar a transferência de calor por convecção e radiação.

$$h' = \left(h_c + \frac{q_r}{T_g - T_{ps}} \right) \tag{3.34}$$

Em que :

q_r = fluxo de calor por radiação entre a superfície da gota e a vizinhança [W/m^2];

h_c = coeficiente de transferência de calor por convecção [W/°C.m^2];

T_{ps} = temperatura da superfície da gota [°C].

O calor total necessário para a secagem é calculado por:

$$Q_{\sec} = m_0 \left[c_p \left(T_{\sec} - T_{p,0} \right) + \Delta H_v \left(1 - Y_{ss,0} \right) \right] \tag{3.35}$$

Em que :

m_0 = massa inicial da gota [kg];

T_{sec} = temperatura aproximada da gota no final da secagem [°C];

$T_{p,0}$ = temperatura inicial da gota [°C];

c_P = capacidade calorífica do licor [J/°C.kg];

ΔH = entalpia de vaporização da água [J/kg];

$Y_{ss,0}$ = fração mássica inicial de sólidos secos no licor.

Uma aproximação muito usada é a adoção do ponto de ebulição do licor preto em torno de 150°C quando seu teor de sólidos secos está próximo de 100%. **Adams *et al.* (1997)** apresentam a seguinte estimativa baseada em dados empíricos para a temperatura no interior da gota em função da fração mássica de sólidos secos no licor:

$$T_p = 100 + 50 Y_{ss}^{2,74} \tag{3.36}$$

Em que o segundo termo à direita da igualdade representa o acréscimo de temperatura na gota devido à presença do teor de sólidos no licor. Para obter a temperatura da superfície da gota, **Adams *et al.* (1997)** propõe utilizar a equação (3.32) para taxa global de troca térmica modificada considerando apenas a troca convectiva de calor entre a fase gasosa e a superfície da gota.

$$T_{ps} = T_g - \frac{dQ/dt}{h' A} \tag{3.37}$$

A integração da equação (3.32) com a temperatura de injeção e a temperatura com 100% de sólidos secos, obtida pela equação (3.36), fornece uma estimativa o tempo de secagem.

3.5.2. Volatilização

O processo de pirólise ou liberação dos voláteis não deve ser considerado apenas como um processo químico, pois, além da ocorrência de uma grande quantidade de reações químicas, também envolve a presença das fases sólida, líquida e gasosa combinadas com transferência de massa e energia **(Souza-Santos, 2005)**.

Sob as condições operacionais da caldeira de recuperação, a liberação de voláteis começa antes da gota estar completamente seca. Durante a volatilização ocorrem:

- Aquecimento da gota de licor preto da sua temperatura de ignição até a do final da volatilização;
- Vaporização da água residual;
- Fornecimento de energia para a pirólise (**Fakhrai, 2002**).

A presença de altas temperaturas nas proximidades da injeção do licor, a alimentação em excesso de ar na caldeira e o efeito “barreira” provocado pelo entrelaçamento de ar terciário são extremamente favoráveis à sua combustão. As principais reações de combustão dos voláteis ocorrem rápida ou até mesmo instantaneamente se comparadas às etapas de secagem e volatilização. Portanto, a volatilização determina onde ocorre a queima do licor e a transferência térmica aos gases de combustão (**Adams *et al.*, 1997**).

Em **Souza-Santos (2005)** pode ser encontrada uma grande variedade de modelos de volatilização para combustíveis sólidos particulados como o carvão, cujas características são similares ao licor preto. Sob a consideração de temperatura constante em cada partícula, os modelos fornecem seus teores e taxas de volatilização. Uma estratégia simples e muito comum para a representação dessa etapa é a modelagem baseada na temperatura final de

volatilização, que depende da temperatura da fase gasosa ao redor da gota, possivel de obter por medições instantâneas durante a operação da caldeira. Uma estimativa da temperatura final de volatilização baseada em dados experimentais está disponível em **Adams *et al.* (1997)**:

$$T_{vol} = 0{,}7925T \tag{3.38}$$

Para $800\,℃ \leq T \leq 1400\,℃$

Em que:

T = temperatura dos gases de combustão [℃];

T_{vol} = temperatura da gota no fim da volatilização [℃].

Considerando a volatilização governada pela transferência de calor, a equação (3.32) também pode ser usada, desde que sejam aplicadas as temperaturas adequadas nas condições de contorno: temperaturas finais de secagem e volatilização, T_{sec} e T_{vol}, respectivamente. Portanto, o calor necessário para a volatilização da gota pode ser calculado por:

$$Q_{vol} = m_{ls} c_p \left(T_{vol} - T_{\text{sec}}\right) + \left(m_{ls} + m_{cr}\right)\Delta H_{vol} \tag{3.39}$$

Em que:

Q_{vol} = calor total necessário para a volatilização [J];

m_{ls} = massa de sólidos no licor [kg];

m_{cr} = massa de carbonizado ao final da volatilização [kg];

ΔH_{vol} = entalpia de volatilização [J/kg].

De forma análoga à metodologia adotada para a secagem, a integração da equação (3.32) para a taxa de transferência de calor utilizando os limites $[0, Q_{vol}]$ e $[t_0, t_{vol}]$ e as temperaturas T_{sec} e T_{vol} fornece o tempo total de volatilização. **Adams *et al.* (1997)** também apresenta uma correlação para a temperatura da fase gasosa em torno da gota considerando a combustão dos voláteis.

$$T_g^* = T_g \frac{X_{O2} \Delta H_{com,vol}}{0,21 c_{p,g}} \quad (3.40)$$

Em que:

T^*_g = temperatura da fase gasosa em torno da gota com combustão dos voláteis [°C]

X_{O2} = fração molar de O_2 na fase gasosa;

$\Delta H_{com,vol}$ = entalpia de combustão dos voláteis [J/kg];

$c_{P,g}$ = capacidade calorífica da fase gasosa [J/°C .kg].

De acordo com **Adams *et al.* (1997)**, os compostos voláteis liberados pelo licor preto são uma mistura complexa de lignina alcalina, metanol, enxofre, sódio, ácido acético, ácido fórmico, e outros ácidos**.** Devido à grande incerteza na identificação e nas medições de tais componentes (**Souza-Santos, 2005**), é muito comum adotar a representação das espécies orgânicas por hidrocarbonetos leves. O conjunto de reações do modelo unidimensional para a dinâmica de gota de **Järvinen *et al.* (2007)** apresenta uma reação de decomposição geral para hidrocarbonetos representada pela equação de Arrhenius para a liberação desses como voláteis do licor. **Mueller *et al.* (2004)** também apresenta constantes de Arrhenius para descrever a volatilização.

$$CH_nO_o \rightarrow aC(s) + bH_2O + cCH_4 + dCO \quad (R5)$$

Em que os coeficientes de Arrhenius são utilizados por **Järvinen *et al.* (2007)** com valores A = 1,76x10^3 [s^{-1}] e E = 3,08x10^4 [J/mol]; e por **Mueller *et al.* (2004)** com valores A = 3,12x10^5 [s^{-1}] e E = 7,4x10^7 [J/mol] .

Muitos autores, buscando uma representação ainda mais simples, expressam esse conjunto CH_nO_O por hidrocarbonetos leves ou simplesmente CH_4 (**Kulas, 1990**; **Marklund *et al.*, 2007**; **Demirbas, 2002** e **Roberts, 2006**) e sua combustão homogênea por um mecanismo, também simplificado, (**Marklund e Gebart ,2007** e **Marklund *et al.* 2007**). A Tabela 3.7 apresenta composições de gases liberados pela volatilização segundo trabalhos diferentes.

Tabela 3.7: Frações molares e mássicas dos principais gases liberados durante a volatilização do licor em diferentes publicações.

	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2S	H_2O	Publicação
Fração Molar	0,05	0,30	0,30	0,10	0,15	0,10	**Kulas (1990)**
Fração Mássica	0,03	0,28	0,45	0,01	0,17	0,06	
Fração Molar	0,32	0,37	0,05	0,22	0,04	-	**Marklund *et al.* (2007)**
Fração Mássica	0,25	0,53	0,11	0,02	0,07	-	
Fração Molar	0,15	0,17	0,22	0,45	0,01	-	**Demirbas (2002)**
Fração Mássica	0,13	0,26	0,54	0,05	0,02	-	
Fração Molar	0,16	0,28	0,09	0,20	-	0,27	**Roberts (2006)**
Fração Mássica	0,13	0,40	0,21	0,02	-	0,25	

Cada um dos trabalhos mostrados na Tabela 3.7 apresenta, originalmente, as composições em bases e formas diferentes. Para fins de comparação, as composições foram corrigidas para serem ilustradas em frações molares e mássicas sendo o total a soma dos gases liberados na volatilização. O trabalho de **Kulas (1990)** apresenta uma composição volumétrica dos voláteis. Em **Marklund *et al.* (2007)** é apresentada uma composição mássica total do licor discriminando cada etapa da combustão em que cada composto é liberado (Tabela 3.5). Sua composição foi corrigida para composição apenas dos gases presentes na Tabela 3.7. Já **Demirbas (2002)** e **Roberts (2006)** apresentam composições em base mássica usadas em seus respectivos modelos matemáticos de combustão. Em ambos não há definição clara e precisa da composição de metano entre os gases liberados. **Demirbas (2002)** menciona o metano e demais hidrocarbonetos leves na mesma parcela da composição e **Roberts (2006)** apenas menciona a presença de hidrocarbonetos leves. Sendo assim, no quadro comparativo da Tabela 3.7, quaisquer espécies de hidrocarbonetos liberados durante a volatilização são representadas por metano.

Apesar da discrepância significativa entre os valores das concentrações da cada componente na Tabela 3.7, as espécies mais comumente encontradas são CH_4, CO, CO_2 e H_2. De acordo com as análises elementares em base seca do licor

preto apresentadas na literatura (**Adams *et al.*, 1997; Kulas, 1990; Fakhrai, 2002; Järvinen *et al.*, 2007**, entre outros), a quantidade molar de oxigênio é ligeiramente inferior à de carbono, o que torna mais provável a formação de CO em relação à CO_2. Sendo assim as composições químicas apresentadas por **Demirbas (2002) e Marklund *et al.* (2007)** seriam as mais adequadas para representar a volatilização, pois a produção de CO_2 provém da oxidação do CH_4 e do CO em fase gasosa.

3.5.3. Queima do carbonizado do licor

No fim da volatilização, a gota se torna um sólido poroso composto apenas de material inorgânico e de carbonizado remanescentes. Apesar de estar ligada aos compostos inorgânicos, a combustão do carbonizado do licor é significamente favorecida pela presença destes, o a torna mais rápida se comparada à queima de carbonizado provenientes de combustíveis diferentes. As principais reações de combustão apresentadas por **Adams *et. al.* (1997)** são ilustradas a seguir:

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \quad \text{(R5)}$$

$$C + H_2O_{(v)} \rightarrow CO + H_2 \quad \text{(R6)}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \text{(R7)}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad \text{(R8)}$$

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \quad \text{(R9)}$$

De acordo com o conjunto de reações (R5) a (R9), CO e CO_2 são os principais produtos da combustão. No entanto, CO é o mais produzido na oxidação direta em sítios porosos da gota sendo que irá posteriormente reagir com o O_2 ao redor da gota para formar CO_2 e completar sua queima.

As principais reações endotérmicas de redução do enxofre e sódio que consomem parte do calor gerado na queima do carbono contribuem para sua oxidação formando CO são:

$$4C + Na_2SO_4 \rightarrow Na_2S + 4CO \quad \text{(R10)}$$

$$2C + Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_{(v)} + 3CO \quad \text{(R11)}$$

A reação (R11) trata apenas a volatilização da pequena quantidade de sódio a ser depositada como carbonato e cloreto de sódio após a caldeira. As taxas das reações de redução (R10) e (R11) são lentas se comparadas às reações (R5) a (R9) (**Adams *et al.*, 1997**). Portanto, as reações de recuperação muitas vezes são consideradas governadas pela cinética química das reações de redução.

3.6. Radiação

O fenômeno da radiação ocorre quando uma molécula emite ou absorve uma certa quantidade (ou pacote) de ondas eletromagnéticas ou fótons, resultando no decréscimo ou aumento dos seus níveis de energia molecular. À medida que a temperatura do material aumenta, o comprimento de onda do efeito eletromagnético predominante diminui e se move da região infravermelha para a ultravioleta, passando pela região do visível do espectro. À medida que o comprimento de onda decresce com o aumento da temperatura, a taxa de emissão de energia eletromagnética aumenta e a transferência de calor por radiação se torna mais significante (**Mbiock e Weber, 2000**). De acordo com **Versteeg e Malalasekera (2007)**, a maioria dos sistemas industriais emitem radiação térmica na faixa de comprimento de onda do infravermelho (0,7 a 100 μm) cujo pico da fonte emissora em ambientes de combustão confinada é em torno de 10 μm. A influência da radiação na transferência térmica se torna mais significante em comprimentos de onda na faixa do visível quando a fonte térmica excede temperaturas na faixa de 1000 a 1500 K **(Versteeg e Malalasekera, 2007)**.

O que torna a radiação um meio de transferência de energia tão estudado é sua forte dependência da diferença de temperatura entre os materiais que trocam calor. Enquanto que em outros processos de troca térmica a dependência da transferência térmica é de primeira ordem de potência, na radiação essa dependência é proporcional à quarta potência da diferença de temperaturas, o

que torna seu mecanismo de transferência de energia dominante em reatores nucleares e equipamentos de combustão como fornalhas, turbinas e motores, câmaras de combustão, entre outros (**Mbiock e Weber, 2000**).

Há várias complicações matemáticas em representar a transferência térmica considerando condução, convecção e radiação ocorrendo simultaneamente, principalmente em geometrias complexas como uma caldeira de recuperação química. A menos que seja possível assumir que as influências da condução e convecção sejam desprezíveis em relação à radiação, não há solução analítica disponível para a maioria dos casos de troca térmica em geometrias tridimensionais. Portanto, é necessário o uso de métodos numéricos para obter soluções aproximadas de:

- Distribuição de temperatura no domínio computacional;
- Distribuição de energia espalhada pela radiação;
- Fluxos térmicos.

De acordo com **Siegel (1992)**, a equação de conservação da energia pode ser representada por:

$$\rho c_P \frac{DT}{Dt} = \beta T \frac{DP}{Dt} + \nabla.\left(k\nabla T - \vec{q}_r\right) + q''' + \Phi_d \qquad (3.41)$$

Em que cada termo representa:

$\rho c_P \frac{DT}{Dt}$ = derivada substantiva que considera as influências transiente e convectiva;

$\beta T \frac{DP}{Dt}$ = modificações na entalpia devido a variações temporais de pressão;

$\nabla.\left(k\nabla T - \vec{q}_r\right)$ = relação entre os fluxos térmicos por radiação e convecção;

q''' = geração de calor por unidade de volume e tempo;

Φ_d = função de dissipação viscosa.

O desenvolvimento de métodos e modelos para a radiação busca uma representação para $\vec{q}_r$. Para obter o valor do fluxo térmico por radiação, é necessária a definição da equação de transferência térmica por radiação espectral (**Modest, 2003**):

$$\frac{dI(\vec{r},\vec{s})}{ds} = \kappa I_b(\vec{r}) - \kappa I(\vec{r},\vec{s}) - \sigma_s I(\vec{r},\vec{s}) + \frac{\sigma_s}{4\pi}\int_{4\pi} I_(\vec{s}_i)\Phi(\vec{s}_i.\vec{s}')d\Omega_i \qquad (3.42)$$

Em que cada termo representa:

$\frac{dI(\vec{r},\vec{s})}{ds}$ = taxa de variação da intensidade de radiação por comprimento de trajetória do feixe;

$\kappa I_b(\vec{r})$ = intensidade de emissão de radiação;

$\kappa I(\vec{r},\vec{s})$ = intensidade de absorção de radiação;

$\sigma_s I(\vec{r},\vec{s})$ = intensidade de saída de espalhamento de radiação;

$\frac{\sigma_s}{4\pi}\int_{4\pi} I_(\vec{s}_i)\Phi(\vec{s}_i.\vec{s}')d\Omega_i$ = intensidade incidente de espalhamento de radiação.

Combinando as intensidades absorvida e de espalhamento numa soma para definir um espalhamento simplificado normalizado tem-se:

$$\varpi = \frac{\sigma_s}{\kappa + \sigma_s} \qquad (3.43)$$

e,

$$\tau = \int_0^s (\kappa + \sigma_s)ds' \qquad (3.44)$$

Assim, a equação (3.42) pode ser reescrita como:

$$\frac{dI(\tau,\vec{s})}{d\tau} = -I(\tau,\vec{s}) + (1-\varpi)I_b(\tau) + \frac{\varpi}{4\pi}\int_{4\pi} I_-(\vec{s}_i)\Phi(\vec{s}_i,\vec{s})d\Omega_i \tag{3.45}$$

Combinando os dois termos da direita da equação (3.45), é definida a função fonte:

$$S(\tau,\vec{s}) = (1-\varpi)I_b(\tau) + \frac{\varpi}{4\pi}\int_{4\pi} I_-(\vec{s}_i)\Phi(\vec{s}_i,\vec{s})d\Omega_i \tag{3.46}$$

E a equação (3.45) pode ser expressa por:

$$\frac{dI(\tau,\vec{s})}{d\tau} + I(\tau,\vec{s}) = S(\tau,\vec{s}) \tag{3.47}$$

Devido à natureza complexa íntegro-diferencial da equação de transferência térmica por radiação espectral, soluções analíticas não estão atualmente disponíveis, exceto em poucos casos idealizados. Portanto é necessário o uso de modelos e métodos numéricos para fornecer estimativas para a função fonte da equação (3.47).

Se o meio pelo qual ocorre transferência de energia por radiação é considerado participante, então os feixes incidentes de fótons serão atenuados por absorção e espelhamento, enquanto viajam pelo meio (**Modest, 2003**). Sendo assim é necessário definir a melhor metodologia de representação que leve em consideração não só a natureza aleatória da radiação mas também as direções e valores de emissão e do espectro da intensidade de seus feixes, além da sua contribuição como mecanismo de troca térmica com o meio contínuo. A seguir são ilustradas, de forma qualitativa, as características do método de Monte Carlo e da aproximação P_1 e uma breve descrição do Método das Transferências Discretas (*Discrete Transfer Method* - DTM).

3.6.1. Modelo de Monte Carlo

As maiores limitações da representação numérica da radiação, cuja complexidade exige muitas vezes grande esforço computacional, estão na sua

maioria, em resultados poucos precisos. Tal imprecisão se deve a duas características complicadoras:

- A emissão de energia não ocorre por um determinado comprimento de onda, mas sim por um espectro de comprimentos de onda;
- O espalhamento dos fótons ocorre de forma volumétrica não regular e não uniforme, podendo ocorrer em todos os pontos das superfícies consideradas no domínio e até em qualquer ponto e direção no meio contínuo.

Tais características tornam atraente o tratamento estocástico da radiação, uma vez que a representação computacional de todas as direções e pontos possíveis de emissão, absorção, reflexão e espalhamento de fótons é impraticável.

Modest (2003) afirma que qualquer metodologia usada para resolver um problema matemático com uma técnica de amostragem estatística apropriada é comumente considerada como método de Monte Carlo. Tal método consiste basicamente na geração de números aleatórios no intervalo [0, 1] para estimar valores e variáveis para emissão, absorção, espalhamento e reflexão dos fótons que interagem com as superfícies da geometria e com o meio contínuo participante. Uma simulação usando o método de Monte Carlo precisaria da geração e armazenamento de cerca de 10^5 a 10^7 números aleatórios, o que a tornaria tecnicamente inviável. A prática usada é a definição amostras representativas para pontos, trajetórias, ângulos, comprimentos de onda, e demais variáveis para todo domínio de simulação.

A emissão de radiação utiliza números aleatórios para a definição dos pontos representativos nas superfícies emissoras do domínio computacional e a quantidade de fótons emitidos de cada ponto. Mais números aleatórios são gerados para estimar os comprimentos de onda e as direções que os fótons emitidos no meio contínuo. Tais dados são usados para calcular os caminhos percorridos pelos fótons caracterizando o chamado *ray tracing* (**Modest, 2003, Versteeg e Malalasekera, 2007**). A possibilidade de absorção pelo meio contínuo se dá pela comparação de outro número aleatório atribuído ao fóton

com a absortividade do meio: se esse número é menor que a absortividade, o fóton é absorvido, caso contrário, é refletido. O elemento no qual há a possibilidade de ocorrer absorção ou reflexão é definido em qualquer ponto no caminho do *ray tracing* com auxilio de outro número aleatório e o coeficiente de absorção do meio. O termo-fonte de troca térmica por radiação para cada elemento do meio participante e o fluxo térmico para as faces em contato com as superfícies do domínio são calculados a partir do balanço de todas as intensidades de radiação emitidas e absorvidas, considerando o espalhamento e a reflexão de fótons como emissões de energia **(Versteeg e Malalasekera, 2007)**.

Apesar da representação da radiação não exigir a criação de variáveis auxiliares, o que evita a necessidade de mais equações de transporte, o uso do método Monte Carlo em simulações CFD ainda é computacionalmente inviável para casos com meio contínuo não transparente, pois exige a geração, o processamento e o armazenamento de uma elevada quantidade de números aleatórios. De acordo com **Modest (2003)** e **Versteeg e Malalasekera (2007)**, a precisão do método de Monte Carlo cresce com o aumento da raiz quadrada da quantidade de fótons emitidos por célula, o que evidencia ainda mais seu alto custo computacional para problemas que consideram absorção e espalhamento de energia no meio contínuo. Entre todas as representações matemáticas para a radiação, o método de Monte Carlo pode ser considerado o mais preciso e robusto por incorporar não linearidades e peculiaridades de cada caso estudado mas não é popular devido ao seu alto custo computacional.

3.6.2. Aproximação P1

O chamado modelo de radiação P_1 faz parte do método computacional de séries harmônicas esféricas (aproximação P_N) truncadas no (2N – 1)-ésimo termo gerando $(N + 1)^2$ incógnitas. Nesse método, a intensidade de radiação é expressa em equações diferenciais ordinárias (**Mbiock e Weber, 2000** e **Modest, 2003**), que são inseridas na equação de conservação de energia como termo fonte sem haver a necessidade de resolver uma nova equação de transporte.

As aproximações mais utilizadas são P_1 e P_3 em função do grau de precisão desejado e da capacidade computacional disponível. Os ganhos em precisão ao utilizar P_3 não são muitos ao levar em conta o custo computacional para tal. Para casos tridimensionais, o uso de aproximação P_3 pode resultar no cálculo simultâneo de até 16 equações diferenciais ordinárias adicionais (**Modest, 2003**).

O método de aproximação P_1 é considerado muito popular devido à sua capacidade de representar a intensidade de radiação, do tipo íntegro-diferencial, de forma simplificada através de uma ou poucas equações diferenciais. A aproximação P_1 e suas metodologias modificadas como MDA-P_1 (Aproximação Diferencial Modificada, *Modified Differential Approximation*) e IDA-P_1 (Aproximação Diferencial Melhorada, *Improved Differential Approximation*) a tornam uma metodologia robusta por permitir simulações de radiação de superfícies não negras, propriedades não constantes, espalhamento de feixes de radiação anisotrópicos, entre outros **(Modest, 2003)**. A aproximação P_1 permite a troca térmica por radiação entre as superfícies do domínio e o meio participante exigindo menor processamento computacional se comparado às demais representações da radiação. Suas maiores limitações estão em representar o fenômeno em geometrias tridimensionais com razões de aspecto elevadas e meios contínuos que absorvem pouca energia via radiação.

De acordo com **Ansys CFX (2009)**, o chamado modelo P_1 é adequado para simulações em que a radiação interage com os gases e com as superfícies do domínio. Esse modelo se aplica a processos com o meio contínuo participante cuja radiação é espalhada, absorvida e reemitida pelo meio contínuo de forma isotrópica e o comprimento de onda característico é pequeno em relação ao domínio.

3.6.3. Método das Transferências Discretas

O modelo das transferências discretas pode ser considerado um modelo intermediário entre o método de Monte Carlo e aproximação P_1. Na descrição do modelo encontrada em **Ansys CFX (2009)** e **Versteeg e Malalasekera (2007)**, podem ser observados o interesse em manter as principais características do

Método de Monte Carlo e a preocupação em evitar a geração de números aleatórios através de especificaçãoes do usuário e consideração de propriedades localmente homogêneas e isotrópicas. Enquanto que o método de Monte Carlo é caracterizado pelo seu alto grau de aleatoriedade, o método das transferências discretas usa a consideração de isotropia na especificação das direções dos caminhos dos feixes e na definição dos comprimentos de onda. O DTM foi desenvolvido com o objetivo de resolver os feixes de raios representativos no interior do domínio cujas direções são determinadas a partir da divisão de esferas (partículas no meio contínuo) ou hemisférios (pontos nas superfícies do domínio) em volumes iguais. Para o caso de um hemisfério definido para um elemento de parede, o método o divide em N partes de acordo com a geração de ângulos azimutais e polares definidos por

$$\delta\theta = \frac{\pi}{2N_\theta}$$

$$\delta\phi = \frac{2\pi}{N_\phi}\,.$$

Essa divisão dos chamados ângulos sólidos promove o caráter isotrópico ao método. Cada parte de hemisfério é representada por um vetor que fornece o caminho do *ray tracing* onde a emissão, absorção, reflexão e espalhamento da distribuição de intensidade de radiação são calculadas. A função fonte definida na equação (3.46) é expressa por um somatório de intensidade média $I_{-,ave}(\vec{s}_i)$.

$$S(\tau,\vec{s}) = (1-\varpi)I_b(\tau) + \frac{\varpi}{4\pi}\sum_{i=1}^{N} I_{-,ave}(\vec{s}_i)\Phi(\vec{s}_i,\vec{s})d\Omega \qquad (3.48)$$

O cálculo da intensidade de radiação do elemento de malha para a função fonte é baseado nesse valor médio, constante em todo o intervalo espacial. A intensidade inicial para cada feixe em seu elemento superficial de origem é dado por:

$$I_0 = \frac{q_+}{\pi} \tag{3.49}$$

Em que:

$$q_+ = \varepsilon_s E_s + (1-\varepsilon_s) q_-$$

$$q_- = \sum_N I_-(\vec{s})\vec{s}.\vec{n}d\Omega$$

A menos que as superfícies possam ser consideradas corpos negros, é necessário o cálculo iterativo envolvendo a solução de q_+ e q_-. Com valores obtidos após a convergência, é possível calcular o fluxo térmico por radiação que sai da superfície de um elemento A_i.

$$Q_{si} = A_i(q_+ - q_-) \tag{3.50}$$

Após a convergência para solução de I_- e $I_{-,ave}$, o DTM calcula a fonte de calor por radiação para cada elemento de malha por balanço de energia.

$$\delta Q_{gk} = \int_{\delta\Omega} (I_{n+1} - I_n) A_i(-\vec{s}_k.\vec{n}) d\Omega_k \tag{3.51}$$

O gradiente do fluxo térmico por radiação da equação (3.41) pode ser obtido somando as contribuições de todos N feixes passando pelo elemento de malha divido por seu volume **(Modest, 2003)**.

$$\nabla \vec{q}_r = \frac{1}{\Delta V} \sum_{k=1}^{N} \delta Q_{gk} \tag{3.52}$$

Outras descrições do método das transferências discretas pode ser encontrado em **Carvalho *et al*. (1998)** e **Feldheim e Lybaert (2004)**.

3.7. Acoplamento bifásico

Um escoamento multifásico é caracterizado pela presença de duas ou mais fases sendo que uma delas deve ser considerada contínua e a outra, passível de representação por abordagem lagrangeana (**Crowe, 2006**). No presente trabalho a fase dispersa é formada por elementos discretos não conectados entre si, tal como gotas ou pó em um gás ou bolhas num líquido.

3.7.1. Trajetória das gotas de licor preto

A inserção de licor em *spray* realizada de forma bem distribuída aumenta a eficiência de redução da caldeira, pois maximiza a área superficial disponível para pirólise, combustão e promove o espalhamento adequado na camada ativa do leito carbonizado favorecendo as reações de redução (**Levesque et al., 2004**). A combustão do licor preto é fortemente dependente das características físicas das gotas do licor, como viscosidade e distribuição de tamanhos. Quanto maior o teor de sólidos secos no licor, maior seu poder calorífico, pois há menor perda de energia para a evaporação. Apesar do comportamento da combustão na fornalha não ser muito afetado pelo teor inicial de sólidos (**Macek, 1999**), o processo é fortemente influenciado pelas trajetórias das gotas, pois há produção de voláteis onde ela esteve e, por sua vez, ocorre sua combustão em fase gasosa. De acordo com **Adams *et al.* (1997)**, a trajetória das gotas do licor preto varia em função de seu tamanho sendo que:

- Partículas maiores (diâmetros acima de 2 mm) tendem a cair rapidamente no leito carbonizado, próximo à injeção de licor. Como a trajetória é curta, a etapa de secagem da gota é incompleta e a presença de umidade no ambiente do leito promove instabilidades à combustão devido a perturbação em reações e processos altamente exotérmicos na presença de água.
- Partículas de tamanho intermediário (diâmetros entre 1 e 2 mm) caem de forma bem distribuída na região central do leito carbonizado. Sua trajetória é suficiente para permitir a ocorrência da secagem e volatilização, mesmo

que ainda ocorram de forma residual na camada ativa do leito carbonizado.

- Partículas menores (diâmetros abaixo de 1 mm) são carregadas pelo fluxo ascendente produzido pelo escoamento do ar primário direcionado pelo formato do leito. Como são partículas leves, facilmente sofrem arraste e suas trajetórias são longas o suficiente para que passem por todas as etapas da combustão. Ao final da combustão, sua massa é ainda menor, compostas basicamente de cinzas muitas vezes sob temperaturas acima de seu ponto de fusão, o que favorece seu depósito indesejado nas superfícies de troca térmica da caldeira,

Um esquema representativo das trajetórias das gotas de licor de acordo com 3 diferentes tamanhos é ilustrado na Figura 3.5.

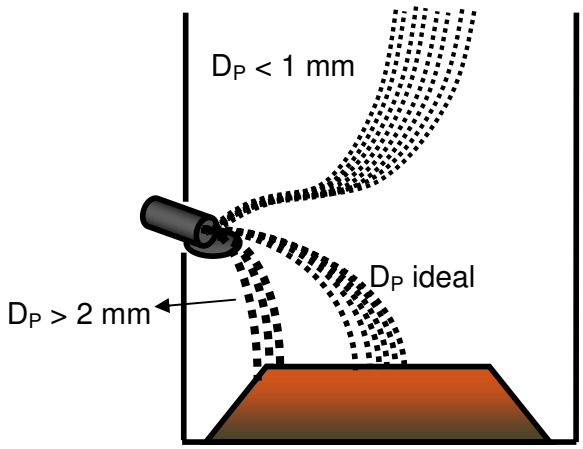

Figura 3.5: Trajetórias das gotas de licor em função do tamanho.

3.7.2. Escoamento multifásico de fase dispersa

Tendo a fase contínua do fluido em representação euleriana, a fase dos particulados em um escoamento geralmente se dá pelo uso de uma destas duas seguintes abordagens:

- **Abordagem Lagrangeana.** Prediz a trajetória de cada partícula no escoamento como o resultado de várias forças agindo na partícula. Assumindo diferentes posições iniciais das partículas e seguindo suas

trajetórias, um escoamento “sólido-fluido” ou “líquido-fluido” pode ser simulado. Como as trajetórias das partículas são conhecidas, a transferência de massa, quantidade de movimento e energia da partícula para a fase fluido e vice-versa pode ser calculada (**Durst *et al.*, 1984**).

- **Abordagem Euleriana.** Trata os particulados também como parte da fase contínua. Através da solução das equações corrigidas para considerar a interação entre as fases contínua e particulada, a concentração volumétrica de cada fase deve ser considerada; e a continuidade de ambas deve ser resolvida. A influência das partículas na fase fluido deve ser proporcional à fração de vazios da fase particulada (**Durst *et al.*, 1984**).

No presente trabalho é necessária uma estimativa mais precisa da trajetória das partículas, pois elas determinam onde haverá liberação de voláteis e de toda energia para a operação da caldeira. Sendo assim, foi escolhida uma abordagem euler-lagrange na qual são calculadas as trajetórias das partículas entre um número pré-definido de iterações. Nas demais iterações o escoamento da fase contínua é calculado sob abordagem euleriana.

Uma estimativa para definir se o escoamento é disperso ou denso é a razão τ_V/τ_C entre os tempos médios de resposta das quantidades de movimento da partícula em relação ao escoamento (τ_V) e em relações às suas colisões (τ_C). Se $\tau_V/\tau_C < 1$, o escoamento multifásico é considerado disperso, caso contrário, $\tau_V/\tau_C > 1$, pode ser assumido denso. Para a modelagem ou escolha de modelo para a interação entre as fases, é necessária a compreensão do acoplamento entre fases.

3.7.3. Acoplamento entre fases

Há basicamente quatro tipos de acoplamentos de fase, descritos a seguir:

- Se o escoamento exerce influência sobre as trajetórias das partículas sem que essas sequer provoquem efeito sobre o escoamento, o acoplamento é dito via única (*one-way-coupled*).

- Se há influência mútua entre o escoamento e as trajetórias, o acoplamento é considerado totalmente acoplado ou via dupla (*fully coupled* ou *two-way-coupled*).
- Se, além das influências mútuas entre a trajetória e o escoamento, ocorrer também influência de ondas e outros distúrbios da fase contínua no movimento nas partículas, o acoplamento pode ser considerado de via tripla (*three-way-coupling*). Esse tipo de acoplamento é o mais raro.
- Se, além das partículas trocarem influência com o escoamento, também houver troca de influência entre as mesmas, o acoplamento é considerado de quatro vias ou via quádrupla (*four-way-coupled*).

Um diagrama simplificado ilustrando possíveis acoplamentos de fases é ilustrado na Figura 3.6.

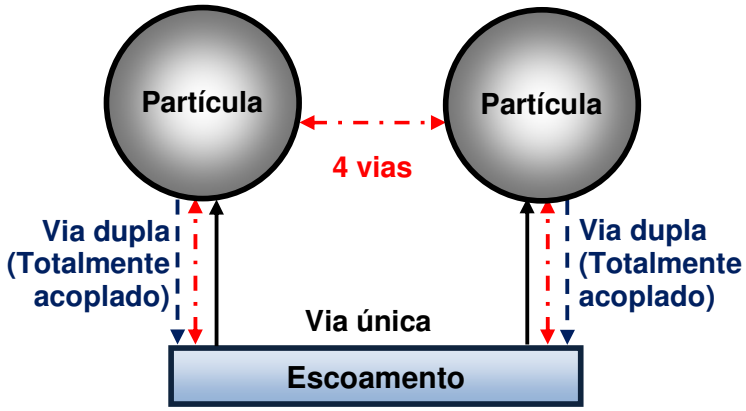

Figura 3.6: Tipos de acoplamento bifásico em função das influências entre o escoamento do fluido e as partículas.

De acordo com **Faeth (1987),** *sprays* e inúmeros tipos de escoamentos dispersos podem ser divididos em duas regiões de escoamento denso e diluído.

- **Escoamento disperso-denso.** A região de escoamento disperso denso é situada nas proximidades da saída do injetor das partículas. Envolve a transição entre o escoamento totalmente líquido na saída do injetor e o começo da região do *spray* disperso diluído. As partículas apresentam formatos irregulares havendo, inclusive, presença de ligamentos entre as partículas (**Faeth, 1987**). Colisões, quebras e a alta fração volumétrica local das partículas tornam essa região ainda mais complexa e o

acoplamento entre fases em quarto vias pode ser considerado adequado nessa região do *spray*.

- **Escoamento disperso-diluído.** A região que apresenta um escoamento disperso diluído apresenta a fase dispersa em elementos bem definidos como gotas e bolhas esféricas cujas frações volumétricas são consideravelmente pequenas, em torno de 1% (**Faeth, 1987**). Portanto, colisões entre as partículas são raras e as trocas térmicas, de massa e quantidade de movimento (expressas pelo coeficiente de arraste), entre partículas não são frequentes, havendo pouca ou nenhuma influência entre as mesmas. No entanto, o *spray* diluído não se comporta simplesmente como uma corrente de partículas isoladas, pois este conjunto já é capaz de exercer influência na fase contínua e, portanto, é possível admitir a ocorrência de acoplamento de fases de via dupla (**Faeth, 1987**).

A Figura 3.7 ilustra um esquema representativo das duas regiões de um *spray* diluído numa fase contínua sob regime turbulento (**Faeth, 1987**).

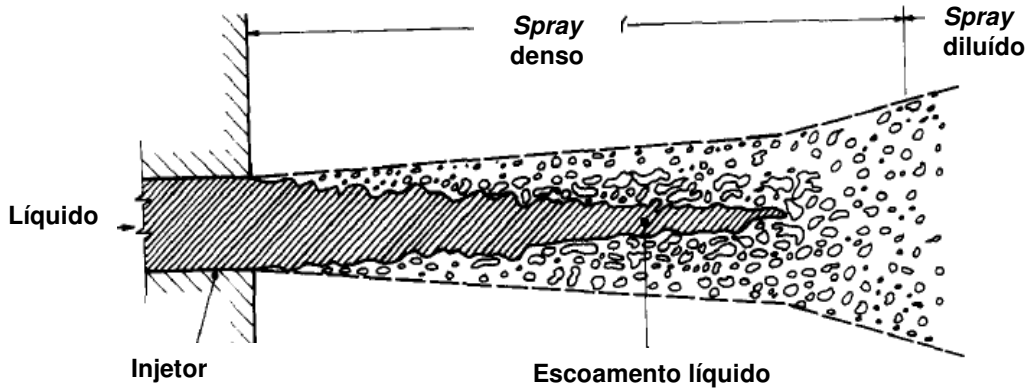

Figura 3.7: Esquema representativo das regiões de escoamento disperso denso e diluído de um *spray* de fase dispersa líquida numa fase contínua gasosa. Fonte: (**Faeth *et al.*, 1987**).

A fase dispersa é inserida na fase contínua numa região de *spray* disperso-denso através de um injetor cujo acoplamento entre fases é do tipo quatro vias,

pois, além das fases trocarem influência entre si, as partículas da fase dispersa também exercem influência umas nas outras.

Após entrar na região de *spray* disperso-diluído, a fração volumétrica local da fase líquida já é consideravelmente baixa e as partículas não exercem influência entre si, porém o grupo de partículas que compõe o *spray* ainda exerce influência no escoamento da fase contínua. Assim há a ocorrência de acoplamento de via dupla.

Ao se distanciarem ainda mais do ponto de injeção, as partículas já não se encontram próximas o suficiente para que seu conjunto caracterize um *spray* disperso-diluído. Dessa forma cada partícula é pequena demais e está isolada o suficiente para exercer influência sobre o escoamento da fase contínua. Então o escoamento da fase gasosa determina sua trajetória, o que caracteriza o acoplamento em via única.

Mesmo sabendo que todo *spray* de fase dispersa-líquida em fase contínua-gasosa apresente pelos menos 3 regiões, uma região inicial de acoplamento em quatro vias, uma região de transição de acoplamento de via dupla e o final com acoplamento de via única, é muito comum a representação do *spray* em modelagens desconsiderando a região inicial por ser muito curta em relação às demais e à geometria do caso. Sendo assim, a simulação de *spray* de gotas sob acoplamento em via única ou via dupla são as representações mais comuns em simulações CFD.

A vantagem em considerar acoplamento em via única é a possibilidade do cálculo das trajetórias numa segunda simulação após o cálculo do escoamento. Uma vez que nesse acoplamento só a fase dispersa recebe influência do escoamento, é possível realizar uma primeira simulação do domínio computacional apenas da fase contínua e depois, com o resultado do escoamento, outra simulação apenas para a fase dispersa, na qual cada partícula tem sua trajetória calculada em função do campo de velocidades e pressão previamente obtidos. Esse procedimento permite maior flexibilidade nas

simulações, menor esforço computacional e, muitas vezes, menor tempo de simulação em relação à simulação CFD considerando acoplamento de via dupla.

A influência que uma fase exerce sobre a outra pode ocorrer através de troca de massa, quantidade de movimento e energia (**Crowe, 2006**). Essas trocas promovem mudanças em grandezas que caracterizam cada uma das fases. A Figura 3.8 mostra um diagrama simplificado de algumas grandezas de cada fase influenciadas por essas trocas.

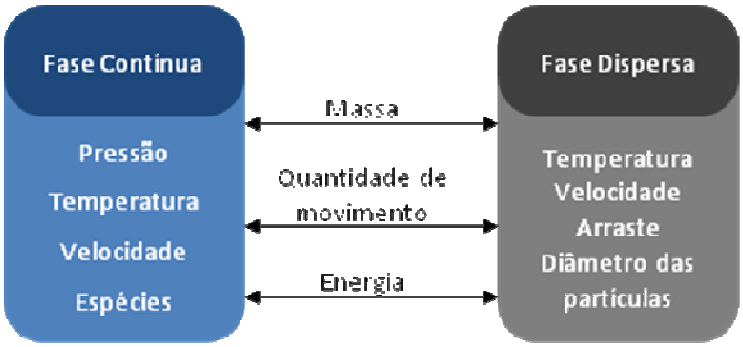

Figura 3.8: Diagrama simplificado das variáveis afetadas pelos acoplamentos de massa, quantidade de movimento e energia.

O acoplamento para cada uma dessas grandezas envolve uma comparação entre o comportamento da fase contínua com e sem a influência da fase particulada. Geralmente essa comparação é realizada com mais ênfase na magnitude da influência que a fase dispersa realiza na fase contínua.

Acoplamento bifásico de massa

A troca de massa entre as fases contínua e dispersa é realizada basicamente através de adsorção de gás pela partícula ou perda de massa da mesma por evaporação. O acoplamento mássico é definido por (**Crowe, 2006**):

$$\Pi_{massa} = \frac{\dot{M}_d}{\dot{M}_c} \tag{3.53}$$

Em que $\dot{M}_d$ é a massa gerada pela fase dispersa devido à evaporação:

$$\dot{M}_d = nL^3\dot{m} \tag{3.54}$$

Em que $\dot{m}$ é a taxa de evaporação de cada uma das n partículas por unidade de volume considerado para a estimativa. $\dot{M}_c$ é o fluxo mássico da fase contínua através de um volume cúbico de lado L:

$$\dot{M}_c \approx \overline{\rho}_C u L^2 \tag{3.55}$$

Em que $\overline{\rho}_C$ é a densidade média da fase contínua e u é a velocidade instantânea do escoamento.

Se Π_{massa} << 1, a adição de massa proveniente da fase dispersa na fase contínua é insignificante e o acoplamento bifásico de massa pode ser tratado como via única.

Acoplamento bifásico de quantidade de movimento

De acordo com **Crowe (2006)**, o acoplamento bifásico de quantidade de movimento se dá através da comparação entre a força de arraste do escoamento nas partículas da fase dispersa com o fluxo da quantidade de movimento da fase contínua:

$$\Pi_{momento} = \frac{D_d}{Mom_c} \tag{3.56}$$

Em que D_d é a força de arraste devido á fase dispersa no volume L^3.

$$D_d = ndL^3 3\pi(u - v) \tag{3.57}$$

Em que:

d = diâmetro da partícula [m];

v = velocidade da partícula [m/s].

O fluxo da quantidade de movimento da fase contínua é expresso por:

$$Mom_c = \overline{\rho}_C u^2 L^2 \tag{3.58}$$

O efeitos da fase dispersa na fase contínua são reduzidos se $\Pi_{momento}$ << 1.

Acoplamento bifásico de energia

O acoplamento de energia entre fases se dá pela comparação da troca de calor entre as fases dispersa e contínua e o fluxo de energia dessa última na ausência de fase particulada (**Crowe, 2006**).

$$\Pi_{energia} = \frac{\dot{H}_d}{\dot{E}_c} \tag{3.59}$$

A troca térmica é associada com os elementos da fase dispersa no volume cúbico L^3:

$$\dot{H}_d = nL^3 \pi Nuk_c d\left(T_d - T_c\right) \tag{3.60}$$

Em que:

Nu = número de Nusselt;

k_c = condutividade térmica da fase contínua [W/(m.K)];

T_d e T_c são as temperaturas das fases dispersa e contínua, respectivamente [K].

O fluxo de energia da fase contínua é expresso por:

$$\dot{E}_c = \overline{\rho}_C u c_p T_c L^2 \tag{3.61}$$

Em que c_P é o calor específico da fase contínua. De forma análoga aos outros dois acoplamentos previamente apresentados, caso $\Pi_{energia}$ << 1, o acoplamento de energia pode ser considerado em via única.

Um resumo das quantidades comparadas que expressam os acoplamentos de massa, quantidade de movimento e energia são ilustrados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Resumo das quantidades comparadas nos acoplamentos bifásicos de massa, quantidade de movimento e energia.

Acoplamento	Fenômeno	Π	Fase	
			Dispersa	Contínua
Massa	Evaporação	$\Pi_{massa} = \frac{\dot{M}_d}{\dot{M}_c}$	$\dot{M}_d = nL^3\dot{m}$	$\dot{M}_c \approx \overline{\rho}_C u L^2$
Quant. de movimento	Força de arraste	$\Pi_{momento} = \frac{D_d}{Mom_c}$	$D_d = nL^3 3\pi d(u-v)$	$Mom_c = \overline{\rho}_C u^2 L^2$
Energia	Troca térmica	$\Pi_{energia} = \frac{\dot{H}_d}{\dot{E}_c}$	$\dot{H}_d = nL^3 \pi Nuk_c d(T_d - T_c)$	$\dot{E}_c = \overline{\rho}_C u c_p T_c L^2$

Observando as relações da Tabela 3.8, há a possibilidade de elaborar uma generalização através da utilização do número adimensional de Stokes (relação do tempo associado à transferência de uma determinada quantidade associada a um gradiente ou diferença de potencial e o tempo característico do escoamento), expresso por:

$$Stk = \frac{\tau_\phi u}{L} \tag{3.62}$$

Em que τ_ϕ é o tempo associado à transferência da quantidade ϕ que pode ser τ_m (tempo característico da transferência de massa), τ_{mom} (quantidade de movimento) ou τ_T (energia). Assim os acoplamentos mencionados podem ser expressos em função de *Stk* por:

$$\Pi_{massa} \approx \frac{C}{Stk_m} \tag{3.63}$$

$$\Pi_{momento} = \frac{C}{1 + Stk_{mom}} \tag{3.64}$$

$$\Pi_{energia} = \frac{C}{Stk_T}\left(1 - \frac{T_C}{T_d}\right) \tag{3.65}$$

As gotas de licor preto no presente modelo são representadas com acoplamento de massa de uma via (para fase de gases). O acoplamento bifásico de massa não necessita ser de duas vias porque o transporte de massa de gases para gotas não é significativo.

Por se tratar de uma fase que entra na caldeira na forma de *spray*, é adequado considerar um acoplamento bifásico de quantidade de movimento local em duas vias abaixo do nível do ar terciário e próximo às paredes. A quantidade de partículas de licor, sua circulação, tempo de residência e o arranjo das portas de entrada dos ares secundário e terciário nessa região sugerem que a perda de quantidade de movimento nessa região da fornalha foi prevista no projeto do equipamento. Já para o escoamento acima do ar terciário, as poucas partículas arrastadas já sofreram parcialmente todas as etapas da combustão e se encontram menores e menos densas, incapazes de exercer influência significativa sobre o escoamento da fase contínua. Sendo assim, acima do ar terciário o acoplamento bifásico de quantidade de movimento poderia ser considerado via única em relação à quantidade de movimento, entretanto, devido à necessidade do acoplamento de energia, tal acoplamento não será adotado.

O acoplamento bifásico deve ser considerado em via dupla porque a fornalha da caldeira de recuperação é toda projetada em função da queima das gotas de licor. Apesar de grande parte da combustão do licor preto ocorrer em fase gasosa pela queima dos voláteis, essas reações ocorrem numa camada externa que envolve cada gota. Além disso, a liberação e queima dos voláteis são a única fonte de calor ao equipamento, visto que as paredes d'água e o leito carbonizado consomem energia.

3.7.4. Modelos para o arraste de particulados

Devido à movimentação relativa entre fases, escoamentos bifásicos devem ser analisados por meio de duas velocidades, a velocidade u_c (ou u) para a fase

contínua e a velocidade u_d da fase dispersa. Sendo assim, a construção de modelos que considerem trocas entre as fases por meio de acoplamentos necessita da definição de velocidade relativa:

$$\overline{u_{rel}} = \left|\bar{u} - \bar{v}\right| \tag{3.66}$$

A modelagem de partículas em movimento que considere transferências entre as fases também precisa da definição da área de contato entre as fases (**Ansys CFX, 2009**):

$$A_{cd} = \frac{6\gamma_d}{d_d} \tag{3.67}$$

Em que:

γ_d = fração volumétrica da fase dispersa;

d_d = diâmetro da fase dispersa [m].

Utilizando os conceitos acima, são definidos os números adimensionais interfásicos de Reynolds e Prandtl:

$$\mathrm{Re}_{cd} = \frac{\rho_c \left|u - v\right| d_d}{\mu_c} \tag{3.68}$$

$$\mathrm{Pr}_{cd} = \frac{\mu_c c_{pc}}{\lambda_c} \tag{3.69}$$

Em que μ_c, c_{Pc} e λ_c são a viscosidade, o calor específico e a condutividade térmica da fase contínua, respectivamente. Uma variável ϕ de uma determinada fase é definida em função da fração volumétrica de uma das fases, γ_x, por:

$$\phi_x = \gamma_x \phi \tag{3.70}$$

Em que, intuitivamente, a conservação do volume deve ser respeitada.

$$\sum_{x}^{N_P} \gamma_x = 1 \tag{3.71}$$

A forma geral para a equação da continuidade de um escoamento bifásico com uma fase dispersa, de acordo com o formalismo encontrado em **Ansys CFX (2009)** pode ser adaptada como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma_c \rho_c) + \nabla\left(\gamma_c \rho_c \overline{u_j}\right) = S_{MS,c} + \sum_{d=1}^{N_P} \Gamma_{cd} \tag{3.72}$$

O termo $S_{MS,c}$ é o termo-fonte de massa. O último à direita da igualdade se refere fluxo mássico por unidade de volume de todas as N_P partículas da fase dispersa à fase contínua, presente apenas em casos de acoplamento bifásico de massa em via dupla.

Num escoamento bifásico multicomponente, a equação de transporte para as frações mássicas de componentes Y_{Ac} na fase contínua segue o seguinte formalismo:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma_c \rho_c Y_{Ac}) + \nabla\left(\gamma_c\left(\rho_c \overline{u_j} Y_{Ac} - \rho_c D_{Ac} \frac{\partial Y_{Ac}}{\partial x_j}\right)\right) = S_{A,c} \tag{3.73}$$

Em que o segundo termo dentro dos parênteses representa difusão molecular expressa pela difusividade cinemática D_{Ac} do componente A na fase contínua. O termo fonte $S_{A,c}$ representa a produção ou consumo de A na fase contínua devido cinética química.

Ainda de acordo com **Ansys CFX (2009)** e **Ishii e Zuber (1979)**, a conservação da quantidade de movimento para a fase contínua em um escoamento bifásico de partículas dispersas é expresso por:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\gamma_c \rho_c \overline{u_j}\right)+\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\gamma_c \rho_c \overline{\overline{u_j}\,\overline{u_j}}\right)=-\gamma_c \frac{\partial p_c}{\partial x_j}+\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\gamma_c \mu_c\left(\frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_j}+\left(\frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_j}\right)^T\right)\right)+$$
$$+\sum_{d=1}^{N_P}\left(\Gamma_{cd}^{+}\overline{v}-\Gamma_{cd}^{+}\overline{u}\right)+S_{M,c}+M_c \qquad (3.74)$$

Os dois primeiros termos do lado esquerdo da igualdade se referem à derivada substantiva corrigida pela fração volumétrica da fase contínua. Assim como na equação de transporte da quantidade de movimento, o primeiro termo após a igualdade se refere à influência da pressão e o segundo termo, entre parênteses, se refere à contribuição da difusão molecular no consumo de quantidade de movimento. O terceiro termo à direita da igualdade se refere ao somatório das trocas de quantidade de movimento entre a fase contínua e as N_P partículas que compõe a fase dispersa. O termo $S_{M,c}$ descreve a fonte de quantidade de movimento devido à forças externas de corpo como, por exemplo, a força gravitacional. O último termo, M_c, representa forças interfásicas atuando na fase contínua devido à presença da fase dispersa cuja modelagem engloba vários tipos de interação físicas resultando em equilíbrio de forças entre a partícula e o escoamento.

Para uma fase c interagindo com uma fase d, temos que:

$$M_c=\sum_{c\neq d} M_{cd} \qquad (3.75)$$

Para o caso de um escoamento bifásico, respeitando ao princípio da ação e reação, as forças exercidas pelas duas fases são iguais de sentidos opostos.

$$M_{cd}=-M_{dc} \Rightarrow \sum_c M_c=0 \qquad (3.76)$$

A interação M_{cd} entre duas fases é resultado de vários efeitos físicos independentes como, por exemplo, as forças entre fases de arraste, empuxo ou sustentação, lubrificação de paredes, massa virtual, dispersão turbulenta, entre outras. **Ishii e Zuber (1979)** ilustram a formalização do termo M_{cd}.

$$M_{cd} = \gamma_d \frac{F_D}{V_d} - \frac{1}{2}\gamma_d \frac{1+2\gamma_d}{1-\gamma_d}\rho_c \frac{d}{dt}\left(\bar{v}-\bar{u}\right) + \frac{9}{2}\frac{\gamma_d}{r_d}\sqrt{\frac{\rho_c \mu_{mix}}{\pi}}\int_0^t \frac{d}{d\xi}\left(\bar{v}-\bar{u}\right)\frac{d\xi}{\sqrt{t-\xi}} \qquad (3.77)$$

O primeiro termo após a igualdade representa a força de arraste agindo na interface entre fases sob regime permanente. O segundo termo representa a força necessária para acelerar a massa aparente de fluido onde a velocidade relativa causou mudança de movimento, ou seja, aceleração de massa virtual. O terceiro termo representa a força de Basset e seu efeito de aceleração no arraste viscoso e no desenvolvimento da camada limite na interfase das fases.

Dentre as interações entre fases, a força total de arraste é a que mais influencia na trajetória da partícula e deve ser considerada no acoplamento de quantidade de movimento.

$$F_D = -\frac{1}{2} C_D \rho_c u_{rel} \left|u_{rel}\right| A \qquad (3.78)$$

Em que A é a área da partícula projetada na direção principal do escoamento. O coeficiente de arraste C_D pode ser expresso em função da velocidade relativa:

$$C_D = \frac{D}{\frac{1}{2}\rho_c \left(u_{rel}\right)^2 A} \qquad (3.79)$$

Em que D é um valor da magnitude da força de arraste do escoamento. Para o caso de partículas sólidas diluídas sob baixo Reynolds, Re_{cd} << 1, a aplicação da lei de Stokes é válida:

$$C_D = \frac{24}{\mathrm{Re}_{cd}} \qquad (3.80)$$

Quando as partículas atingem diâmetros suficientemente grandes para que as forças de inércia sejam capazes de dominar os efeitos viscosos, o escoamento entra no regime inercial de Newton e o coeficiente de arraste se torna independente de Re.

$$C_D = 0{,}44 \tag{3.81}$$

Para $1000 \leq Re_{cd} \leq$ 1-2x10^5

Entre os regimes de Stokes e de Newton, a região de transição de 0,1 < Re < 1000, não existem soluções analíticas, sendo necessário o uso de correlações ou modelos empíricos. A seguir são ilustrados os dois modelos mais comuns utilizados em escoamento de gotas ou partículas em meio contínuo gasoso.

Modelo de Schiller-Naumann. O modelo de Schiller Naumann[16] (1933) é válido para escoamentos dispersos-diluídos de partículas esféricas sólidas rígidas. O coeficiente de arraste fornecido por esse modelo é:

$$C_D = \max\left(\frac{24}{\mathrm{Re}_{cd}}\left(1+0{,}15\,\mathrm{Re}_{cd}\,0{,}687\right);0{,}44\right) \tag{3.82}$$

Cujo limite máximo de 0,44 se refere à entrada do modelo ao regime inercial de Newton.

Modelo Ishii-Zuber. Enquanto que o modelo Schiller Naumann se mostra adequado e satisfatório para o arraste de partículas esféricas rígidas diluídas, o modelo Ishii-Zuber foi desenvolvido para partículas passíveis de deformação como gotas em fase gasosa ou bolhas em fase líquida, sendo considerado um dos mais robustos para escoamentos bifásicos com fase dispersa (**Ishii e Zuber, 1979**).

Para valores de Re_{cd} dentro do regime viscoso de Stokes, as partículas deformáveis (bolhas e/ou gotas) se comportam como partículas rígidas sólidas. Isso torna o modelo versátil, pois possibilita seu uso nessa faixa de Re_{cd} com resultados coerentes para partículas sólidas em frações volumétricas de até 0,62. Para bolhas, que sofrem deformação, o modelo é capaz de representar

[16] Schiller, L., Naumann, A., Fundamental calculations in gravitational processing. Zeitschrift des Verienes deutcher Ingenierue, nº 77, pp. 318, 1933. ***opus cit in*** Ansys CFX Reference Guide (2009).

frações volumétricas de até 0,95. O regime viscoso de Stokes nesse modelo sofre uma modificação com a inserção de uma correlação expressa por:

$$C_D = \frac{24}{\mathrm{Re}_{cd}}\left(1 + 0{,}1\,\mathrm{Re}_{cd}^{0{,}75}\right) \tag{3.83}$$

À medida que o valor de Re_{cd} aumenta, a influência dos efeitos da tensão superficial fica mais significativa na trajetória e agrupamento das partículas. Bolhas e gotas em Re_{cd} elevados são deformadas a ponto de ficar na forma de coifa, no denominado regime de coifa esférica (*Spherical Cap Regime,* **Ansys CFX, 2009**) cujo coeficiente de arraste também é independente de Re_{cd}.

$$C_{D(coifa)} = \frac{8}{3} \tag{3.84}$$

Entre os regimes de Stokes e de Newton (partículas rígidas) ou regime de coifa esférica existem os regimes de partículas distorcidas (*Distorced Fluid Particle Regime*) e de agitação turbulenta (*Churn-Turbulent Regime*), respectivamente.

No regime de partícula distorcida, essa não é considerada esférica e sim um elipsóide. O coeficiente de arraste é descrito em **Ansys CFX (2009)** por:

$$C_D = \frac{4}{3}\frac{g d_d \Delta\rho}{u_T^2 \rho_c} \tag{3.85}$$

Em que u_T é a velocidade terminal dada por:

$$u_T = \frac{\mu_c}{\rho_c d_d} M^{-0{,}149}\left(J - 0{,}857\right) \tag{3.86}$$

$$J = \begin{cases} 0{,}94H^{0{,}751} & 2 < H \le 59{,}3 \\ 3{,}42H^{0{,}441} & H > 59{,}3 \end{cases} \tag{3.87}$$

$$H = \frac{4}{3} EoM^{-0,149} \left(\frac{\mu_c}{\mu_{ref}} \right)^{-0,14} \tag{3.88}$$

Os números adimensionais de Morton, M, e de Eotvos, Eo, que expressam a razão entre a força gravitacional e a tensão superficial σ, são usados para caracterizar o formato das partículas sob deformação.

$$M = \frac{\mu_c g \Delta\rho}{\rho^2 \sigma^3} \tag{3.89}$$

$$Eo = \frac{g \Delta\rho d_d^2}{\sigma} \tag{3.90}$$

No regime de agitação turbulenta o raio de cada partícula é grande o suficiente para influenciar o escoamento das outras ao redor chegando a provocar instabilidades turbulentas. A força de arraste é dada por:

$$F_D = -\frac{8}{3}(1-\gamma_d)^2 \frac{\rho_c u_{rel} |u_{rel}| \pi r_d^2}{2} \tag{3.91}$$

Esse regime é adequado a partículas que se encontram no limite correspondente à transição entre os regimes de partículas distorcidas e de coifa esférica dado pelo número de Webber com os seguintes limites:

$$We_{crit} = \frac{2\rho_c u_{drift}^2 r_d}{\sigma} = \begin{cases} 8 & bolhas \\ 12 & gotas \end{cases} \tag{3.92}$$

E a velocidade u_{drift} é dada por:

$$u_{drift} = \sqrt{2} \left(\frac{\sigma g \Delta\rho}{\rho_c^2} \right)^{1/4} \left(\frac{\rho_c - \rho_d}{\Delta\rho} \right) \tag{3.93}$$

3.7.5. Distribuições de tamanhos

As gotas de licor preto inseridas na fornalha da caldeira de recuperação são mais comumente encontradas na literatura e representadas por distribuições contínuas de tamanhos. As três distribuições de tamanho mais comumente encontradas para representar o *spray* de licor preto são:

- Log-normal (**Adams *et al.*, 1997**);
- Raiz quadrada normal (**Adams *et al.*, 1997, Mackrory *et al.*, 2008**);
- Rosin-Rammler (**Engblom *et al.*, 2010, Bergroth *et al.*, 2010, Chen *et al.*, 2010**).

A seguir serão descritas tais distribuições de tamanho de gota supracitadas em mais detalhes.

Distribuição Log-normal. De acordo com **Crowe (2006)** a distribuição log-normal pode ser expressa por:

$$f_n\left(d_p\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln d_p-\ln d_{p,m}}{\sigma_0}\right)^2\right]\frac{1}{d_p} \tag{3.94}$$

Em que:

$d_{p,m}$ = diâmetro médio da fase particulada [m];

σ_0 = desvio padrão geométrico expresso por:

$$\sigma_0=\ln\frac{d_{p,84\%}}{d_M} \tag{3.95}$$

Em que:

$d_{p,84\%}$ = diâmetro correspondente a 84% do acumulado da distribuição [m];

d_M = diâmetro referente à mediana, valor no ponto 50% do acumulado da distribuição [m].

Distribuição raiz quadrática normal. Crowe (2006) descreve a distribuição raiz quadrada Normal por:

$$f_n\left(d_p\right)=\frac{1}{2\sqrt{2\pi\sigma d_p}}\exp\left[-\frac{\left(\sqrt{d_p}-\sqrt{\overline{d_p}}\right)^2}{2\sigma}\right] \tag{3.96}$$

Em que:

σ = variância da distribuição da raiz quadrada do diâmetro da fase dispersa [m].

Distribuição Rosin-Rammler. Além de ser a distribuição mais usada para representar tamanhos de gotas em *spray* (**Crowe, 2006**)**,** é também a mais utilizada para representar as gotas de licor preto em simulações CFD de caldeira de recuperação. Apresentada em termos de distribuição mássica acumulativa:

$$F_n\left(d_p\right)=1-\exp\left[-\left(\frac{d_p}{\delta}\right)^n\right] \tag{3.97}$$

com $n \geq 1$.

Em que n e δ são constantes empíricas. Para líquidos, é comumente usado n = 2. A constante δ é calculada por:

$$\delta=\frac{d_m}{0{,}693^{1/n}} \tag{3.98}$$

3.8. Leito carbonizado

O leito carbonizado é uma estrutura porosa de forma irregular sob constante movimentação localizado na parte inferior da fornalha da caldeira de recuperação. É frequentemente representado na forma de tronco piramidal ou cônico devido às suas interações com os ares primário e secundário. Sua

composição é principalmente carbonizado do licor, carbonato de sódio e sulfato de sódio com uma pequena porcentagem de sais de potássio e cloreto de sódio (**Vakkilainen *et al.*, 2000**). É a estrutura mais característica presente nas caldeiras de recuperação cuja função é fornecer um ambiente favorável aos seguintes fenômenos:

- Separação dos componentes inorgânicos da polpação da madeira dos restos de queima do licor preto na caldeira;
- Redução dos compostos inorgânicos de enxofre a, predominantemente, Na_2S;
- Queima de carbonizado do licor proveniente da combustão incompleta do licor preto sob suspensão formando CO, CO_2 e Na_2CO_3 (**Adams *et al.* 1997**).

3.8.1. Estrutura básica

É considerado que o enxofre presente no licor preto resultará na sua maior parte na forma de sulfato de sódio com um pouco de tiossulfato de sódio. Por isso as reações de oxi-redução mais importantes para a recuperação de compostos de sódio podem ser agrupadas no ciclo redox Na_2S/Na_2SO_4:

$$Na_2S + 2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 \quad \text{(R 13)}$$

$$O_2^0 + 8e^- \rightarrow O_4^{8-}$$
$$S^{2-} \rightarrow S^{6+} + 8e^- \quad \text{(R 13}a\text{)}$$

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2 \quad \text{(R 14)}$$

$$S^{6+} + 8e^- \rightarrow S^{2-}$$
$$C^0 \rightarrow C^{4+} + 4e^- \quad \text{(R 14}a\text{)}$$

$$N\,a_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO \quad \text{(R 15)}$$

$$S^{6+} + 8e^- \rightarrow S^{2-}$$
$$C^0 \rightarrow C^{2+} + 2e^- \quad \text{(R 15}a\text{)}$$

De acordo com **Adams *et al.* (1997)** a eficiência de redução é definida como:

$$\eta_{redução} = 100\left(\frac{X_{S,total} - X_{SO4}}{X_{S,total}}\right) \quad (3.99)$$

Em que:

$X_{S,total}$ = concentração total de enxofre encontrada no fundido [mol/L];

X_{SO4} = concentração total de sulfato encontrada no fundido [mol/L].

A queima da matéria orgânica no leito fornece calor para a redução de Na_2SO_4 a Na_2S, mas o ambiente da combustão nessa região do leito necessita ser deficiente em O_2. Mesmo na presença de O_2, ao aumentar a oxidação do Na_2S a Na_2SO_4, o ambiente no leito é favorável a altas eficiências de redução porque, além de estar sob temperatura elevada, o leito ainda é capaz de liberar energia à camada limite do escoamento via condução e radiação, demonstrando produção energética excedente para as reações de redução.

Nas caldeiras de recuperação, o leito carbonizado pode ser representado em uma camada ativa, mais aquecida e reativa, localizada na superfície sustentada por um material não-reativo chamado de camada inativa. As características físicas da camada ativa não variam muito de uma caldeira à outra. No entanto, as características da camada inativa são diferentes para cada tipo de caldeira exercendo impacto no escoamento das bicas de fundido na saída da fornalha. A Tabela 3.9 apresenta algumas propriedades físicas do leito carbonizado.

Tabela 3.9: Propriedades físicas do leito carbonizado e do fundido resultante.

	Zona ativa	Zona inativa	Fundido líquido	Fundido solidificado
Densidade [kg/m3]	290-460	480-1330	1923	2163
Capacidade calorífica [kJ/kg/K]	1,25	1,25	1,34	1,42
Condutividade térmica [W/m.K]	0,5-1,0x10-6	0,5-0,75x10-7	1,8x10-7	2,8x10-7
Calor de fusão [kJ/kg]	-	-	142	-

Fonte: **Adams *et al.* 1997**

A camada ativa do leito carbonizado possui cerca de 15 a 20 cm de espessura. Sua temperatura decai com a profundidade do leito, em torno de 1000 a 1200°C na superfície até aproximadamente 760°C, ponto de fusão do fundido, na sua interface com o leito não reativo (**Adams *et al.* 1997**). A camada inativa é quimicamente inerte, pouco permeável e mais densa que a camada ativa. Sua temperatura é inferior ao ponto de fusão dos compostos inorgânicos e sua condutividade térmica é comparável a de um isolante térmico (**Adams *et al.* 1997**). Além das reações dos gases oxidantes serem muito rápidas sob as temperaturas da caldeira, a porosidade do leito não permite a penetração desses até o fundo da camada ativa, pois são aprisionados e rapidamente consumidos pelo carbonizado do licor. O fluxo de calor ao interior do leito é limitado pela condutividade térmica relativamente baixa do carvão, diminuindo a transferência térmica interna. As reações endotérmicas que ocorrem em seu interior também provocam resfriamento, causando um gradiente de temperatura bastante acentuado da superfície até a camada inativa. Como a temperatura no interior do leito chega a se aproximar do ponto de fusão do fundido, é possível haver congelamento no interior da camada inativa, causando estabilidade estrutural com maior densidade que a camada ativa. A Figura 3.9 ilustra a estrutura do leito nas camadas ativa e inativa no fundo da caldeira.

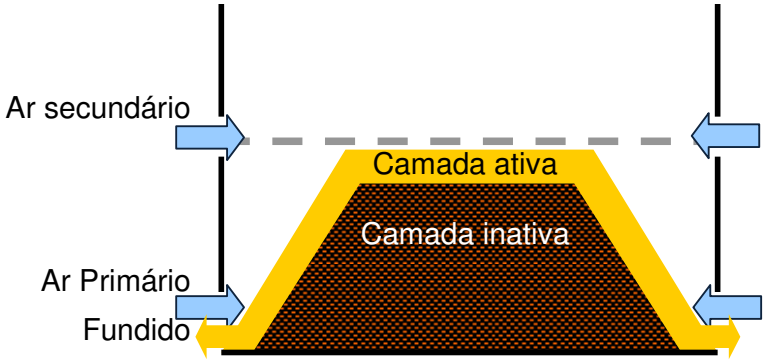

Figura 3.9: Localização das camadas ativa e inativa na estrutura do leito carbonizado.

A maioria das partículas que chegam ao leito carbonizado ainda não completou todos os estágios da combustão, o que o torna um reservatório de material para as reações de recuperação os sais de sódio. Para uma caldeira operando de forma estável, gotas com tamanhos adequados devem cair no centro do leito

carbonizado. Já o material que chega das paredes é composto basicamente de carbonizado do licor e sais de sódio, pronto para as reações de conversão de carbono e redução de sulfato.

De acordo com a análise elementar do licor preto presente em **Adams *et al.* (1997)**, cerca de 97,7% da composição encontrada no leito carbonizado é carbono, hidrogênio, oxigênio, sódio e enxofre. Dos 2,7% restantes, 1,6% são potássio. Dessa forma, descrever os processos químicos do leito enfatizando as reações químicas que envolvem os elementos C, H, O, Na e S é uma simplificação adequada para o presente trabalho ao mesmo tempo em que é ilustrativa para as modelagens propostas nas sessões seguintes. As reações envolvendo potássio são similares às reações com Na, portanto, geralmente são ilustradas apenas as reações contendo sódio devido à sua maior quantidade no licor (19,7% de Na em comparação com 1,6% de K) e maior importância na operação da caldeira e no processo de recuperação química.

A primeira liberação de gases que ocorre no leito carbonizado provém da concorrência das etapas incompletas de combustão do licor com as reações endotérmicas de redução em função da temperatura e do oxigênio disponível. A vaporização da água e a volatilização remanescentes competem por energia com as reações de redução do sulfato no leito. Competindo pela disponibilidade de oxigênio estão as reações exotérmicas de queima dos voláteis, a oxidação direta do carbonizado do licor e as reações de conversão de carbono por CO e H_2O. A Figura 3.10 ilustra as trocas de gases entre o leito e o escoamento da caldeira de recuperação através da sua superfície e camada limite.

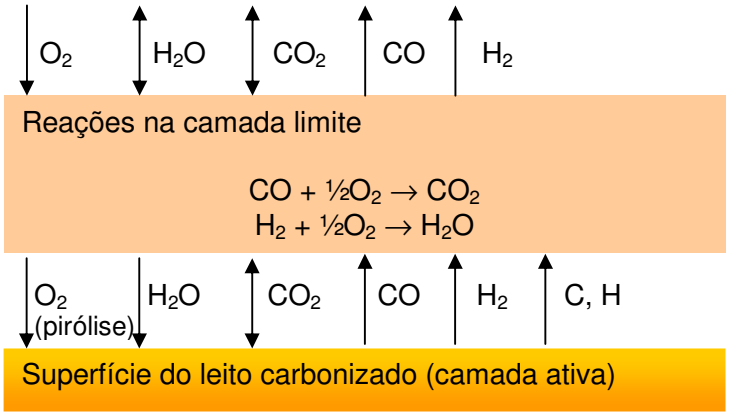

Figura 3.10: Troca de gases entre o leito e o escoamento da caldeira de recuperação através da superfície da camada ativa e camada limite.

3.8.2. Reações químicas no interior do leito e na camada limite

As reações de combustão no leito e na camada limite logo acima de sua superfície são responsáveis pela produção de calor necessário para as reações de redução do sulfato e demais processos endotérmicos. As reações de oxidação direta do carbono e via CO, H_2O e carbonato de sódio são heterogêneas e ocorrem tanto na partícula, equações (R7), (R8) e (R12) quanto na camada ativa do leito carbonizado (**Bergroth *et al.*, 2004**).

$$C_{(s)} + ½(2 - fCO/O_2)O_2 \rightarrow fCO/O_2CO_{(g)} + (1 - fCO/O_2)CO_{2(g)} \quad \text{(R16)}$$

$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} \quad \text{(R7)}$$

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \quad \text{(R9)}$$

$$C_{(s)} + ½Na_2CO_{3(l,s)} \rightarrow Na_{(g)} + 3/2CO_{(g)} \quad \text{(R12)}$$

Demais reações de combustão são homogêneas e ocorrem na fase gasosa de acordo com as reações (R4), (R5) e (R10) repetidas nas reações (R17-19).

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + CO_{2(g)} \quad \text{(R17)}$$

$$CO_{(g)} + ½O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} \quad \text{(R18)}$$

$$H_{2(g)} + ½O_{2(g)} \rightleftarrows H_2O_{(g)} \quad \text{(R19)}$$

A redução de sulfato é uma reação endotérmica que ocorre dentro de um ciclo de oxi-redução já descrito pelas reações (R13), (R14) e (R15). A Figura 3.11 ilustra as principais reações químicas na camada ativa do leito bem como as entradas e saídas dessas.

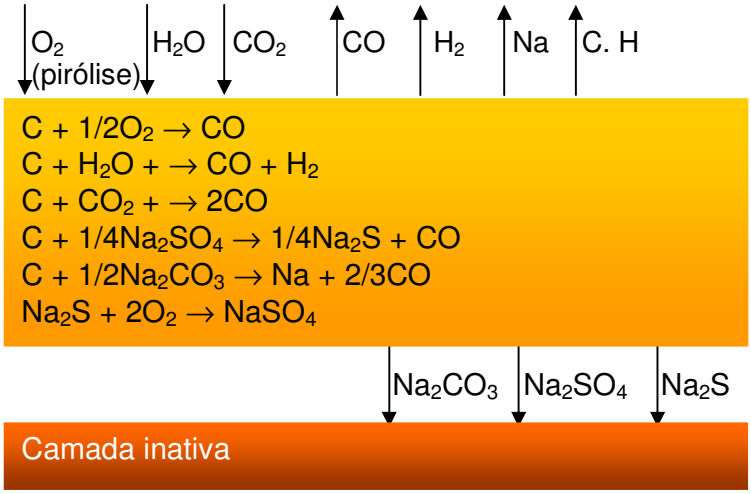

Figura 3.11: Reações químicas presentes na camada ativa e suas respectivas trocas com o escoamento e a camada inativa.

4. MÉTODOS DE ELABORAÇÃO DO MODELO DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

Neste capítulo é apresentada a construção do modelo CFD abrangente para a queima heterogênea do licor preto no interior da caldeira de recuperação. Inicialmente são descritos alguns parâmetros de operação e detalhes geométricos da caldeira a ser simulada. A seguir são apresentados os modelos e métodos para a representação dos processos pertinentes à operação do equipamento. Com o intuito de avaliar a inserção de cada submodelo como uma etapa diferente da construção do modelo CFD compreensível, as simulações realizadas e seus respectivos casos testados seguem a seguinte ordem ilustrada na Figura 4.1.

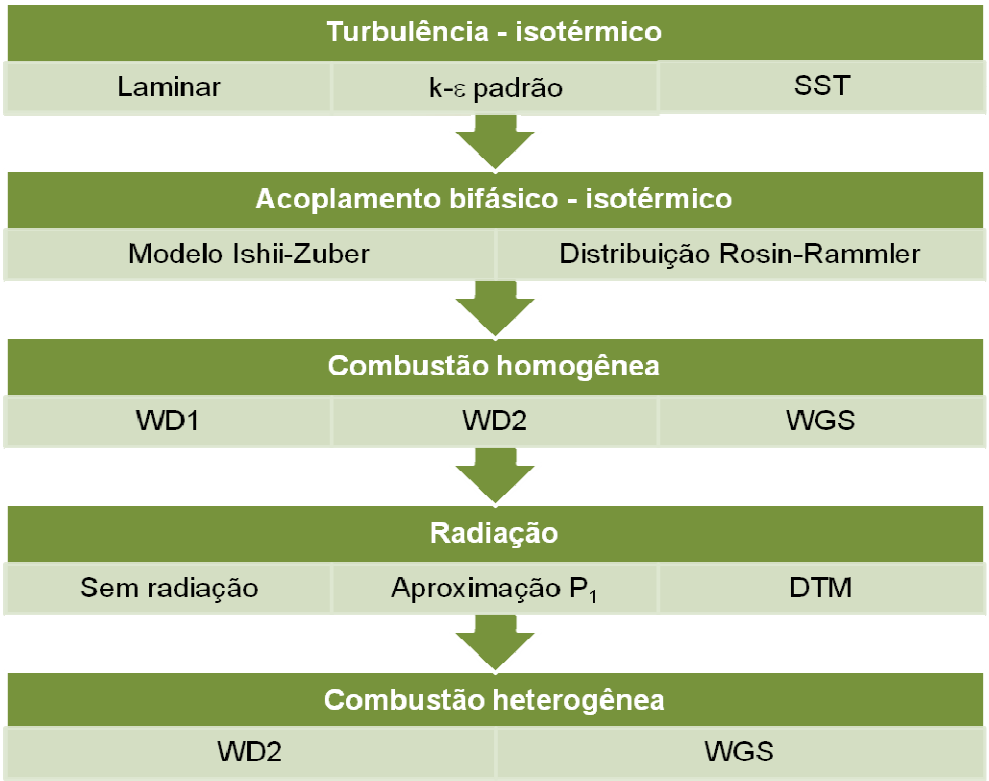

Figura 4.1: Etapas de construção do modelo CFD compreensível para a queima de heterogênea de licor preto na caldeira de recuperação química enumerando as simulações e submodelos estudados.

Em uma primeira etapa, são comparados os perfis de velocidade para o escoamento isotérmico dos gases de combustão sob regime laminar e turbulento. Em seguida é avaliada, ainda sob escoamento isotérmico, a inserção das partículas de licor sob a distribuição de tamanhos Rosin-Rammler. A terceira etapa consiste em avaliar diferentes mecanismos de combustão homogênea dos voláteis porém sem a inserção do licor, realizada na etapa anterior. A seguir é avaliada a influência da radiação nos resultados. Por último, são comparados dois mecanismos de combustão homogênea já considerando a queima heterogênea do licor e estabelecendo o modelo CFD compreensivo proposto para o presente trabalho.

A geometria considerada e suas simplificações são apresentadas seguidas das condições de contorno e dos modelos utilizados e, por fim, são definidos os casos simulados para cada uma das adições de submodelos nas simulações.

4.1. A caldeira de recuperação II da Cenibra

O equipamento estudado no presente trabalho é a caldeira de recuperação II da Cenibra (Celulose Nipo-Brasileira S/A), constituída de uma fornalha e de equipamentos para a geração de vapor (economizadores, bancada de tubos, balões, superaquecedores, entre outros). As Tabelas 4.1, 4.2, e 4.3 apresentam os dados de operação e projeto da caldeira recuperação II da Cenibra.

Tabela 4.1: Dados de operação da caldeira de recuperação II da Cenibra.

Licor preto	poder calorífico (kJ/kg)	14593		
	vazão total (kg/h)	75130		
	vazão de sólidos secos (kg/h)	54094		
	porcentagem de sólidos (%)	75		
	temperatura (K)	423		
	Análise Elementar (%)	C: 33,4	N: 0	O: 35,6
		Cl: 1,5	Na: 21,4	S: 2,4
		H: 3,7	K: 2,0	
Ar	vazão total (Nm^3/h)	294800		
		Primário	Secundário	Terciário
	temperatura (K)	423	423	303
	vazão (kg/h)	135000	124600	35200
	razão (%)	45,8	42,3	11,9
Água	temperatura (K)	393		
	temperatura do vapor (K)	723		
	pressão (kgf/cm^2)	65,0		

Fonte: **Cardoso (1998).**

Tabela 4.2: Dados de projeto da fornalha da caldeira de recuperação II da Cenibra.

Dimensionamento da fornalha			
Altura (m)	32,7	Largura (m)	12,0
profundidade (m)	11,5	volume (m^3)	4512,6
área da frente (m^2)	392,4	áreas laterais (m^2)	752,1
área de fundo (m^2)	392,4	área superior (m^2)	1255,3
área intermediária (m^2)	141,1	Área inferior (m^2)	141,1

Fonte: **Cardoso (1998).**

Tabela 4.3: Dados de projeto da caldeira de recuperação II da Cenibra.

	Superaquecedor 1	Superaquecedor 2	Superaquecedor 3
Área de troca térmica (m^2)	2104	2550	2640,5
Tipo de fluxo	fluxo cruzado contracorrente	fluxo cruzado contracorrente	fluxo cruzado contracorrente
Diâmetro externo dos tubos (cm)	5,71	5,71	5,4
Área mínima da seção transversal para fluxo de gás (m^2)	192,7	232,6	239,3
Número de passes no superaquecedor	152	152	152
Número de tubos em linha dentro da direção do fluxo de gás	30	28	32
Espaçamento entre os tubos transversais (cm)	30	30	30
Espaçamento entre os tubos longitudinais (cm)	5,71	5,71	5,4
Comprimento de um simples tubo (m)	10,3	13,6	13,6
Espessura de depósito de pó nos tubos (cm)	1,0	1,0	1,0
Emissividade dos tubos (kJ °C/(h m))	2880	2880	2880

Fonte: **Cardoso (1998).**

4.2. Geometria

A geometria escolhida para representar a caldeira de recuperação química é similar à simulada em **Ferreira (2007)** e engloba a fornalha, contendo o leito carbonizado, as portas de alimentação de ar e de inserção de licor, além de parte da região de troca térmica por convecção da caldeira sem as tubulações dos superaquecedores e economizadores. Apesar dos injetores de licor serem do tipo placa de espalhamento circular, o licor é diretamente inserido pelas portas de inserção dos ares de acordo com a planta fornecida pela Cenibra presente em **Ferreira (2007)**. A Figura 4.2 ilustra de forma geral a geometria que representa o

equipamento estudado. Obs.: Ilustração desenvolvida no software Solid Works baseada em **Ferreira *et al*. (2010).**

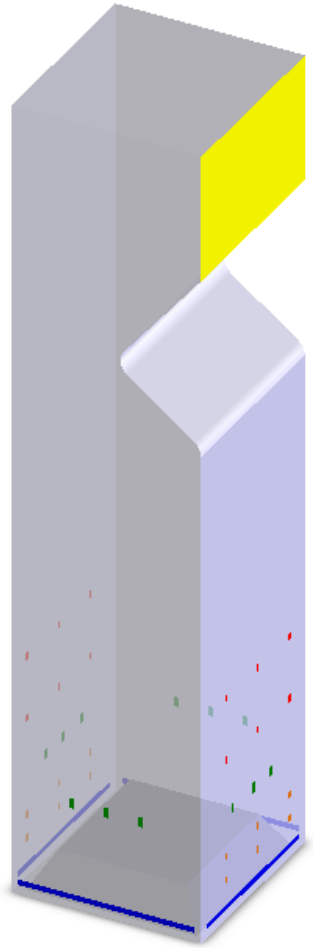

Figura 4.2: Representação geométrica tridimensional da caldeira de recuperação II da Cenibra.

As 144 portas de alimentação de ar primário (36 em cada parede) foram simplificadas por quatro faixas retangulares, uma em cada parede. Essa simplificação é razoável porque, além de estarem próximas umas das outras, são dispostas de modo a fornecer alimentação de ar uniforme e simétrica. Nas demais injeções de ar há interesse no entrelaçamento de suas correntes de escoamento e cada porta deve ser representada individualmente. Demais detalhes da geometria da caldeira como: altura do leito carbonizado, localização das portas de alimentação de ar, entre outros, estão apresentados nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5.

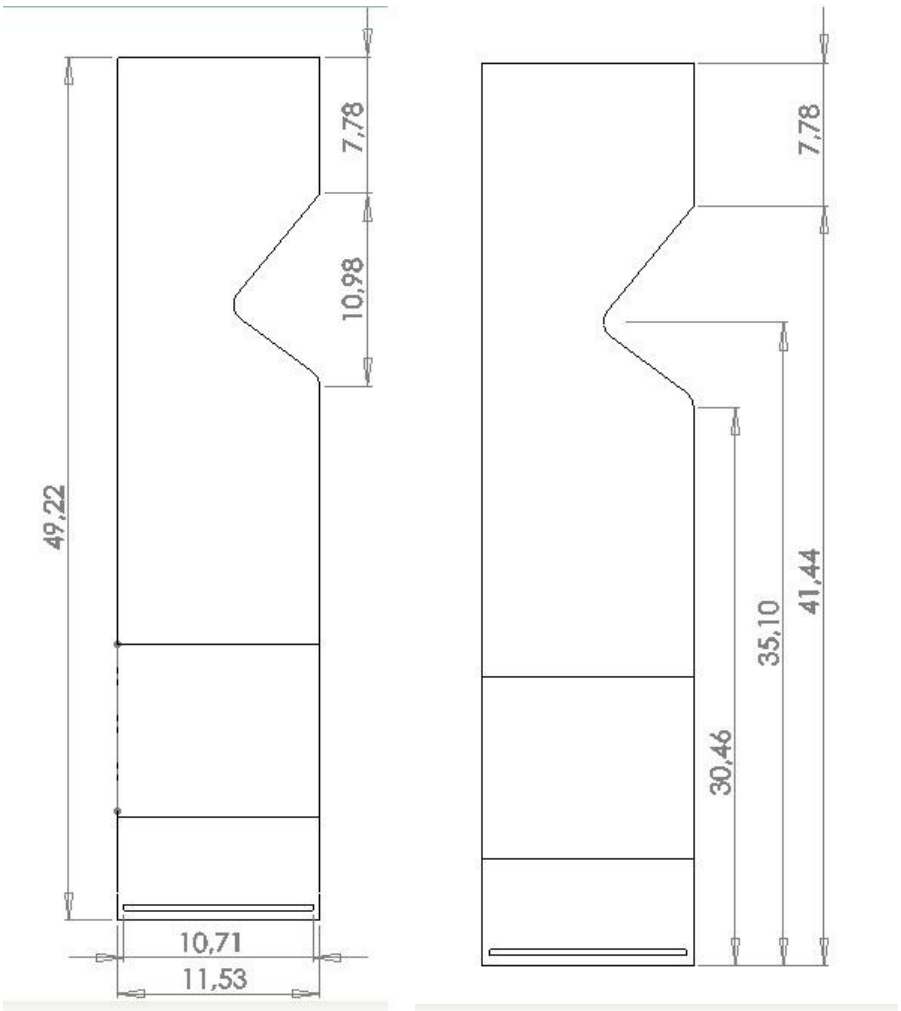

Figura 4.3: Representação geométrica em vista lateral da caldeira de recuperação II da Cenibra com suas respectivas dimensões (cotas em m).

As entradas de ar secundário e terciário são dispostas de forma entrelaçada. O objetivo é manter um alto grau de turbulência na região inferior da fornalha para que uma boa mistura dos gases de combustão favoreça a queima do licor preto. Os injetores de licor se localizam entre os níveis de ar secundário e terciário. A altura do leito carbonizado é limitada pelo nível inferior de ar secundário e seu formato é definido pela inserção de ar primário. No presente trabalho o leito é representado por um tronco piramidal. A posição entrelaçada das portas de entrada dos ares secundário e terciário, bem como a representação do leito na geometria, são ilustradas na Figura 4.4.

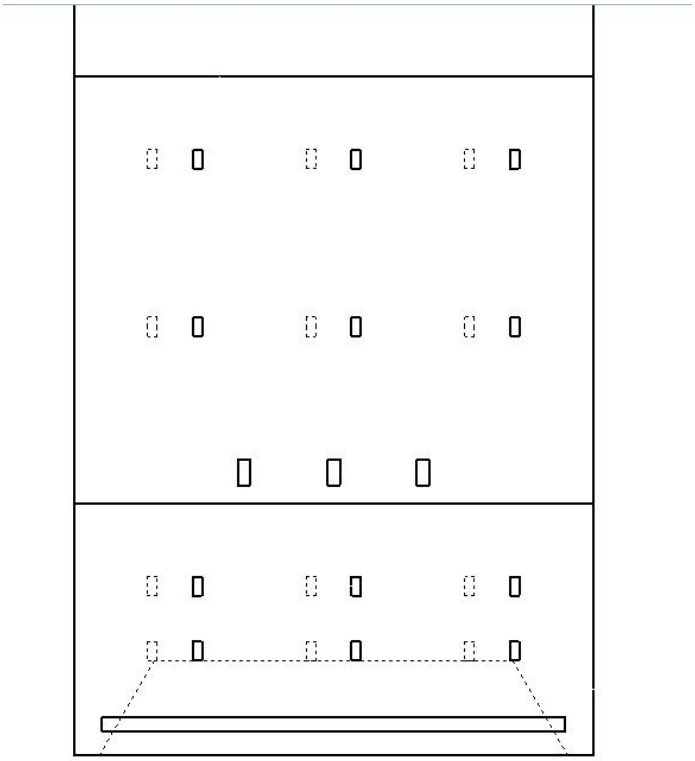

Figura 4.4: Disposição entrelaçada das portas de entrada dos ares secundário e terciário, posição dos injetores de licor e do formato e altura do leito carbonizado (vista frontal).

Mais detalhes da representação geométrica das entradas de alimentação de ar e suas respectivas dimensões são ilustrados na Figura 4.5.

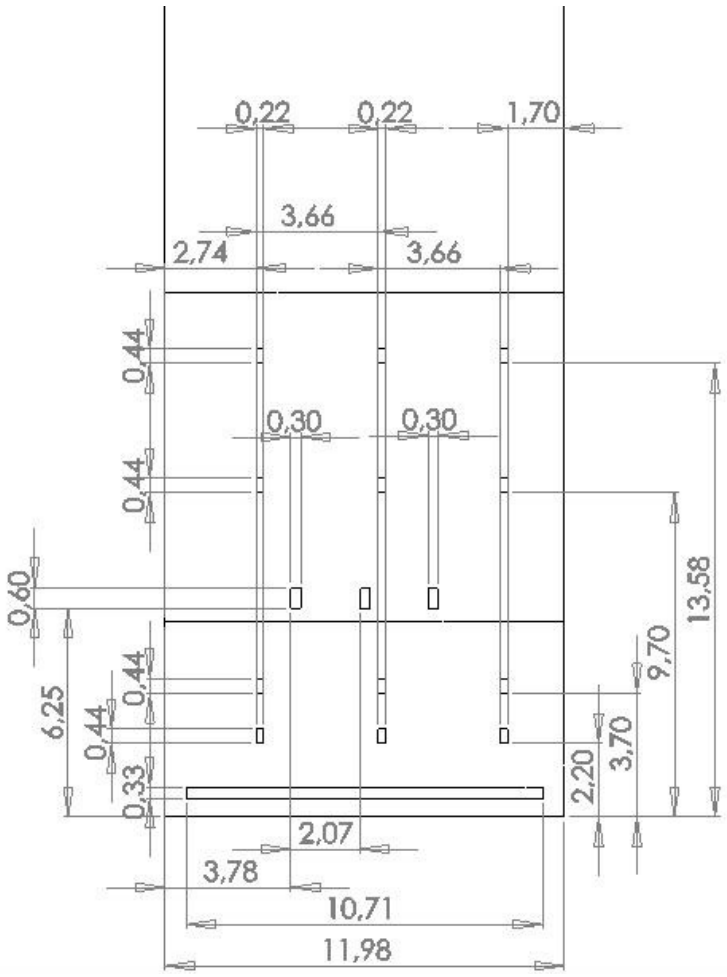

Figura 4.5: Detalhes do desenho em vista frontal da região de alimentação dos ares primário, secundário, terciário e da alimentação de licor da caldeira (cotas em m).

Mais detalhes a respeito da representação do leito carbonizado na região inferior da fornalha são ilustrados na Figura 4.6.

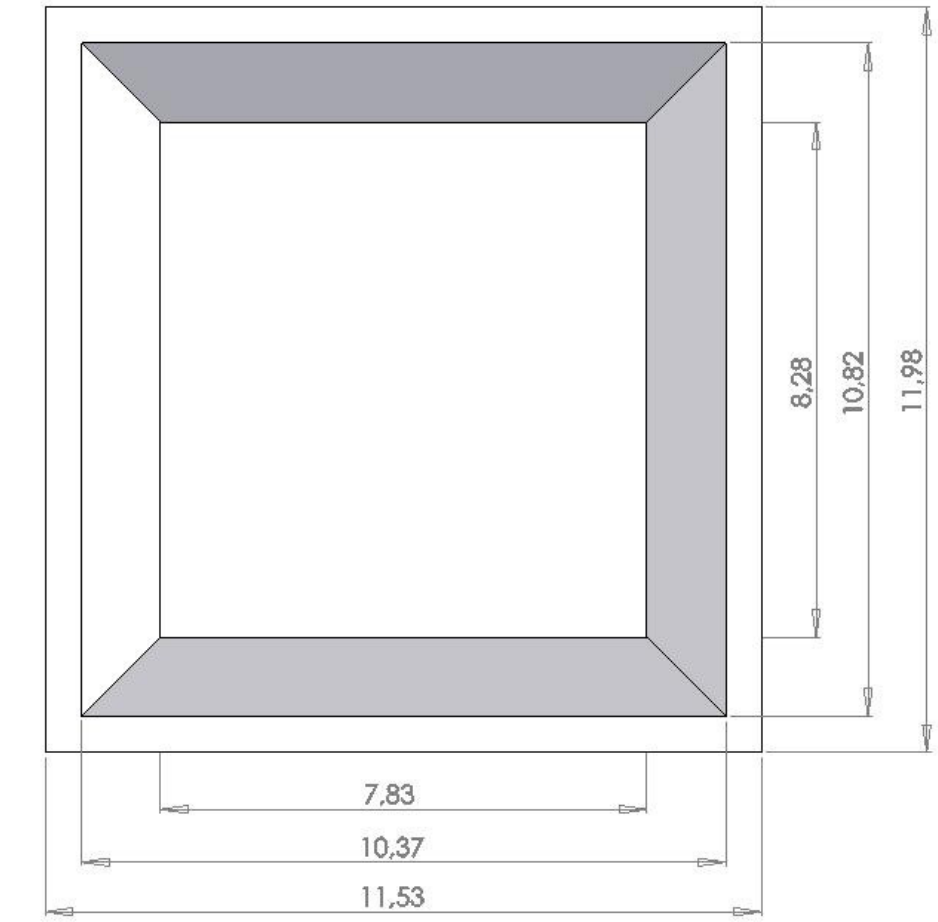

Figura 4.6: Detalhes do leito carbonizado no fundo da caldeira em vista inferior (cotas em m).

4.3. Modelo de turbulência

A representação da turbulência pelo uso de simulação numérica direta (*Direct Numerical Simulation*, DNS) ou simulação de grandes escalas (*Large Eddy Simulation*, LES) são tecnicamente inviáveis para o presente trabalho porque exigiria enorme esforço computacional devido aos tamanhos das escalas espaciais e de turbulência ou à quantidade de elementos referentes ao corte sub-malha para utilizar LES. Portanto, a turbulência é calculada por valores médios das variáveis de interesse e deve ser simulada através do modelo RANS de duas equações como o k-ε padrão ou Menter-k-ω, também chamado por SST. Serão testados, para fins de comparação casos de escoamento isotérmico sob regime

laminar (apenas por ilustração) e turbulento representados pelos modelos k-ε padrão e SST.

4.4. Modelo e mecanismos de combustão

Mesmo com a ocorrência de regiões deficientes em oxigênio no interior de equipamentos de combustão industrial, a queima de voláteis em tais processos geralmente é considerada governada pela taxa de mistura dos gases. Essa consideração possibilita o uso de modelos de combustão aplicados para valores altos de Da como o EDM e o Flamelet.

O modelo Flamelet seria um dos mais adequados para representar a combustão em fase gasosa por apresentar resultados mais precisos com possibilidade de conter uma quantidade maior de espécies e reações químicas sem necessariamente um número elevado de equações de conservação adicional para as várias espécies consideradas (**Turns, 2000**). Porém, devido à liberação dos voláteis ser realizada nas trajetórias das gotas do licor, não há entradas bem definidas de vazão de combustível e oxidante, necessárias para definição do perfil da fração de mistura utilizada pela distribuição β-PDF.

O modelo EDM é mais simples e robusto, pois não necessita de uma definição nítida das vazões de entrada de combustível e oxidante. Como é governado pela taxa de mistura dos reagentes (frequentemente estimado pelo tempo característico turbulento, $\tau_t = k/\varepsilon$), sua aplicação é válida desde que a escala de tempo da cinética química possa ser considerada instantânea em relação ao tempo de mistura. Apesar do arranjo de alimentação dos ares secundário e terciário promoverem elevada mistura na região inferior da fornalha, onde o licor é alimentado, a presença de excesso de O_2 e elevadas temperaturas favorecem a diminuição do tempo caracterísico da cinética química nessa região. Se, mesmo na região onde há maior mistura dos gases o tempo de mistura é maior que o tempo da cinética química da combustão, é esperado que esse comportamento seja válido em toda fornalha.

.

Sendo assim, o modelo EDM é usado no presente trabalho para representar a combustão dos voláteis do licor devido à sua aplicabilidade em escoamentos reativos industriais sem exigir grande esforço computacional e condições de entrada de combustível e oxidante bem especificadas.

Como descrito na sessão 3.5.2, foi considerado que todo matérial orgânico liberado na volatilização é representado por CH_4. Também foi observado que, dentre os voláteis liberados no licor preto, o CO está sempre presente em teores significativos. Portanto, o mecanismo de combustão em fase gasosa deve considerar reações envolvendo as espécies CH_4 e CO. Sendo assim, serão simulados com os mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS previamente descritos contendo 1, 2 e 4 reações químicas respectivamente. O mecanismo *Air Methane* WD1 considera apenas a combustão global de CH_4 a CO_2 e H_2O, o mecanismo *Air Methane* WD2 com as reações de combustão de CH_4 (incompleta) e CO e o mecanismo *Air Methane* WGS considerando também a reação reversível de formação de H_2O.

4.5. Modelo de radiação

De acordo com **Ansys CFX (2009)** e **Modest (2003)** ambas metodologias de aproximação P_1 e das transferências discretas podem ser usadas para representar a radiação no interior da caldeira, pois a geometria do domínio computacional não apresenta quaisquer regiões com razão de aspecto elevada e seu meio contínuo é considerado participante com espalhamento isotrópico da intensidade de radiação.

Por se tratar de um modelo cuja intensidade da radiação é expressa por uma série harmônica truncada, a aproximação P_1 tende a apresentar um comportamento similar a uma “difusão térmica”, pois essa função está presente em todos os elementos da malha computacional e seus respectivos valores são dependentes dos valores de elementos vizinhos. Portanto, se o modelo de combustão é governado pela turbulência, é esperado que o perfil de temperaturas acompanhe o perfil de velocidades, o que pode ocasionar em resultados imprecisos se comparados aos dados experimentais.

O modelo das transferências discretas considera a absorção, emissão e espalhamento de radiação via *ray tracing* para representar o fenômeno o mais isotrópico possível. A solução da radiação é obtida iterativamente com o cálculo do escoamento em todos os elementos selecionados pelas direções definidas do *ray tracing*. Essa consideração desvincula um pouco mais perfil térmico do perfil de velocidades, pois torna a radiação mais independente da convecção do fluido, sendo mais fortemente ligada à diferença de temperatura. É esperado um perfil térmico mais homogêneo com gradientes de temperatura mais suaves em relação à aproximação P_1, pois, estatisticamente, todos os elementos interagem entre si, como ocorre de fato no processo de combustão onde o meio contínuo é participante da radiação e semitransparente.

Com a finalidade de comparação, serão avaliados casos de combustão sem a consideração de radiação e considerando-a pela aproximação P_1 e pelo método das transferências discretas.

4.6. Modelo de acoplamento de fases

A representação do *spray* de licor por um acoplamento de via única seria ideal numa simulação, pois, além das partículas serem muito pequenas e estarem diluídas no domínio, sua influência no escoamento seria mínima. As dimensões da caldeira (da ordem de 10^1 m) ou até da penetração do *spray* (ordem de grandeza de 10^{-2} m) são muito maiores que as dimensões das gotas (ordem de grandeza de 10^{-3} m), o que reforça o uso de acoplamento em via única. Outro fator favorável ao uso desse tipo de acoplamento é o "flasheamento" que torna as regiões de *spray* disperso denso inicial e diluída transitória muito reduzidas **(Mikkulainen *et al.,* 2007** e **Adams *et al.,* 1997)**, promovendo a entrada do licor na caldeira preferencialmente em gotas dispersas e pequenas o suficiente para exercerem pouca ou nenhuma influência sobre o escoamento.

No entanto, a volatilização das gotas de licor exerce forte influência no perfil térmico e nas concentrações das espécies gasosas em toda a caldeira. Portanto, estas devem ser processadas com o escoamento, apesar de sua influência na quantidade de movimento no interior do equipamento ser desprezível. Sendo

assim, mesmo que o acoplamento da fase dispersa seja em via única quanto à conservação da quantidade de movimento, é necessário que seja em duas vias ao que se refere à conservação da energia.

Escolhido o acoplamento entre fases, é necessário definir um modelo para a força de arraste do escoamento nas gotas. O modelo Ishii-Zuber é adequado para representar o arraste em partículas passíveis de deformação como gotas em fase contínua gasosa, sendo considerado um dos mais robustos para escoamentos bifásicos com fase dispersa, capaz de representar frações volumétricas de até 0,95 (**Ishii e Zuber, 1979**).

4.7. Distribuição de tamanhos das gotas

A distribuição de tamanhos para a inserção da gota de licor escolhida foi a distribuição de Rosin-Rammler. Tal distribuição já vem sendo amplamente utilizada para injeção de gotas em *spray* e é a mais usada nos trabalhos recentes de CFD em caldeiras de licor preto, principalmente nos que tratam o leito carbonizado com destaque (**Engblom *et al.*, 2010, Bergroth *et al.*, 2010, Chen *et al.*, 2010**).

4.8. Leito carbonizado

No modelo a interação do escoamento dos gases de combustão com o leito carbonizado ocorre através da camada ativa. Apesar das dimensões da espessura da camada ativa do leito carbonizado (10^{-2} m) serem significamente menores que as do domínio computacional da caldeira (10^{1} m), em sua espessura ocorrem reações químicas e liberação de energia de grande importância para o perfil térmico e de espécies químicas do equipamento, havendo a necessidade de considerar suas influências nos perfis calculados para a fase contínua.

Apesar do leito carbonizado ser a estrutura mais complexa da caldeira de recuperação envolvendo processos dinâmicos fora do equilíbrio químico, as reações de oxi-redução e de consumo do carbonizado via oxidação direta,

reação com água e CO_2 estão fora do escopo do presente trabalho. Como o objetivo é a representação do licor preto na fornalha, o leito carbonizado será considerado uma condição de contorno de entrada de 6,07 kg/s de uma mistura de CO e CO_2 (frações mássicas de 0,899 e 0,111 respectivamente) sob temperatura constante de 1473 K. Essa abordagem leva em consideração a parcela de produtos gasosos vindos do leito com base no balanço de massa para a etapa de consumo de carbonizado e na análise imediata do licor preto sem a necessidade de processar as reações da camada ativa.

4.9. Malha computacional

A malha computacional gerada é do tipo não-estruturada de elementos tetraédricos com camadas de elementos prismáticos nas paredes da caldeira. A malha é refinada na região inferior da fornalha que engloba as proximidades do leito, das entradas de ar e das entradas de licor, havendo uma transição muito suave com o crescimento dos elementos de malha com a elevação da altura da posição desses. Foram utilizadas camadas de malha prismática imediatamente em contato com as paredes para melhor representar as camadas limite de escoamento e a troca térmica por condução do escoamento com as paredes.

Para a geração da malha superficial foi necessária a divisão da superfície da geometria da caldeira em subdomínios de malha. O domínio de simulação é dividido em basicamente 14 subdomínios: 3 diferentes para os níveis de entrada de ar, 1 para a região próxima das portas de ar terciário, 1 para os injetores de licor, 1 para a região em torno dos injetores de licor, 1 para o piso da caldeira e a superfície do leito, 1 para as paredes da região inferior da fornalha, 1 para a região em torno das entradas de ar primário e secundário, 2 para a região entre o setor de influenciado ar terciário e o nariz da caldeira, 1 para as superfícies do nariz, 1 para as proximidades do nariz, 1 para a superfície de saída, e outro para as demais superfícies não especificadas, definidas como paredes. Na tabela 4.4 são enumerados os subdomínios usados na geração da malha com seus respectivos tamanhos de elementos e localizações.

Tabela 4.4: Descrição dos subdomínios para a geração da malha superficial com seus respectivos tamanhos de elementos e localizações.

Tamanho global de malha: 0,5 m		
Subdomínio	Tamanho do elemento (m)	Localização
Ar1	0,15	Faixas que representam as entradas de ar primário
Ar2	0,15	Portas de entrada de ar secundário
Ar3	0,15	Portas de entrada de ar terciário
Inter3	0,30	Região em torno das entradas de ar terciário
Injetores	0,15	Portas de injeção de licor
RetaInjetores	0,20	Região em torno dos injetores de licor
Leito	0,20	Piso da caldeira e superfícies do leito carbonizado
Fundo	0,30	Região inferior da fornalha em torno das alimentações de ar primário e secundário
Meio	0,35	Primeira região intermediária, localizada entre a região *Inter3* e o nariz da caldeira
Transição	0,40	Segunda região intermediária, localizada entre as regiões *meio* e *nariz*
Nariz	0,40	Superfícies curvas do nariz da caldeira
Supnariz	0,45	Região em torno do nariz da caldeira
Saída	0,50	Superfície de saída dos gases após a região superior da caldeira
Paredes	0,50	Paredes da caldeira acima da região em que se encontram as portas de entrada do ar terciário

A malha superficial gerada é ilustrada na Figura 4.7.

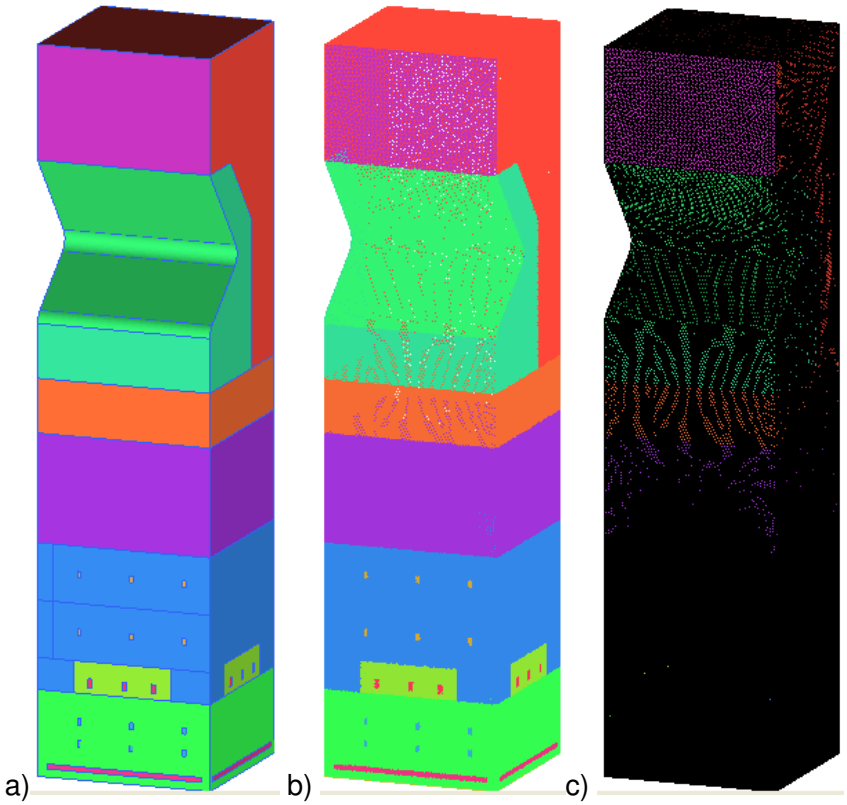

Figura 4.7: Ilustração global de: a) subdomínios utilizados para a criação da malha computacional utilizada nas simulações CFD visualizada por b) vértices de elementos transparentes e c) faces opacas de elementos.

A transição de um tamanho de um elemento para outro deve ser realizada da forma mais suave possível, pois possibilita uma visualização melhor dos resultados, favorece a convergência numérica e evita um direcionamento preferencial do escoamento turbulento nas regiões destacadas com malha muito refinada em relação a suas vizinhanças. Essa transição espacial de tamanhos dos elementos pode ser controlada por um sistema de densidades de malha, no qual é definida uma lei de crescimento. Na transição de tamanhos sob densidades, os elementos menores, pertencentes a uma superfície, aumentam por uma progressão geométrica em camadas de tamanhos até que um determinado comprimento final seja alcançado. Esse aumento ocorre à medida que os elementos se distanciam da superfície escolhida, preenchendo o volume

do subdomínio de simulação. Dessa forma são definidos três parâmetros a partir das superfícies de origem de crescimento que contém os menores elementos:

- a dimensão característica inicial dos elementos dentro da região cuja densidade é pré-definida;
- a taxa de crescimento para progressão geométrica e;
- o comprimento total composto por todas as camadas criadas a partir da superfície pertencente à região cuja densidade foi pré-definida.

Para a transição das dimensões entre os elementos pertencentes ao subdomínio *Ar1* foi definida uma densidade englobando as quatro faixas de ar primário denominada também de *ar1*. Da mesma forma, foram definidas uma densidade para as portas de ar secundário (*ar2*), de ar terciário (*ar3*) e outra para os injetores de licor (*injetores*) pois é de grande interesse observar os efeitos de mistura que suas correntes de ar provocam no escoamento. É esperado que a interação entre o entrelaçamento de ar secundário e o fluxo de ar primário provoquem a formação das estruturas turbilhonares e caminhos preferenciais ascendentes (**Ferreira, 2007**). Com o intuito de promover uma transição vertical mais suave de tamanho de elementos da região refinada abaixo do ar terciário até o maior tamanho presente na região superior da caldeira, foram definidas duas densidades denominadas *inter3* e *meio*. As densidades ar3 e *inter3* possuem um volume de intersecção como é ilustrado na Figura 4.8. Esse recurso possibilita uma transição mais suave dos elementos do tamanho 0,20 (*ar3*) a 0,50 m (malha global). Foi determinada uma densidade de malha para o nariz da caldeira (*nariz*) com as finalidades de favorecer uma melhor representação do descolamento da camada limite na parede inclinada logo após a curva do nariz da caldeira e de ajustar suavemente o preenchimento dos elementos nessa região da geometria. A Tabela 4.5 ilustra os parâmetros necessários para a definição das densidades e suas respectivas transições de tamanho de elementos na malha.

Tabela 4.5: Parâmetros de densidade da malha utilizada nos subdomínios da caldeira de recuperação.

Subdomínio	Localização	Tamanho inicial (m)	Fator de progressão	Comp. final (m)
ar1	Faixas de ar primário	0,20	1,8	4,0
ar2	Portas de ar secundário	0,20	1,8	4,0
injetores	Portas de injeção de licor	0,20	1,8	7,0
ar3	Todas as portas de ar terciário	0,20	1,8	7,0
inter3	Primeira região de transição acima do ar terciário	0,25	2,0	8,0
meio		035	1,5	6,0
nariz	Superfícies pertencentes ao nariz da caldeira	0,45	1,5	5,0

A Figura 4.8 ilustra de forma geral a localização das regiões, na qual as densidades são pré-definidas.

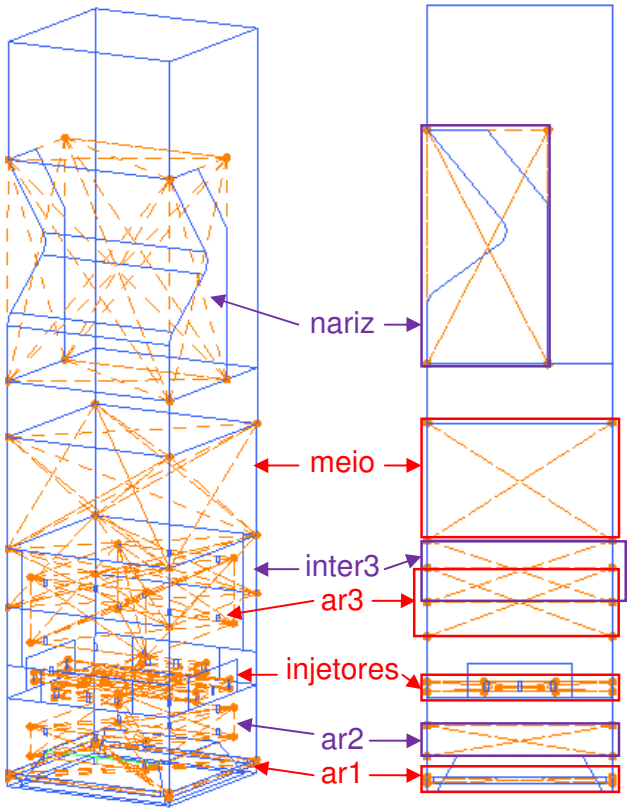

Figura 4.8: Vistas isométricas e lateral das diversas regiões onde as densidades das malhas são pré-definidas na caldeira de recuperação.

As Figuras 4.7 (b) e (c) mostram a malha superficial gerada com os parâmetros acima determinados. A Figura 4.9 mostra a malha gerada nas proximidades das alimentações do ares de combustão e dos injetores de licor.

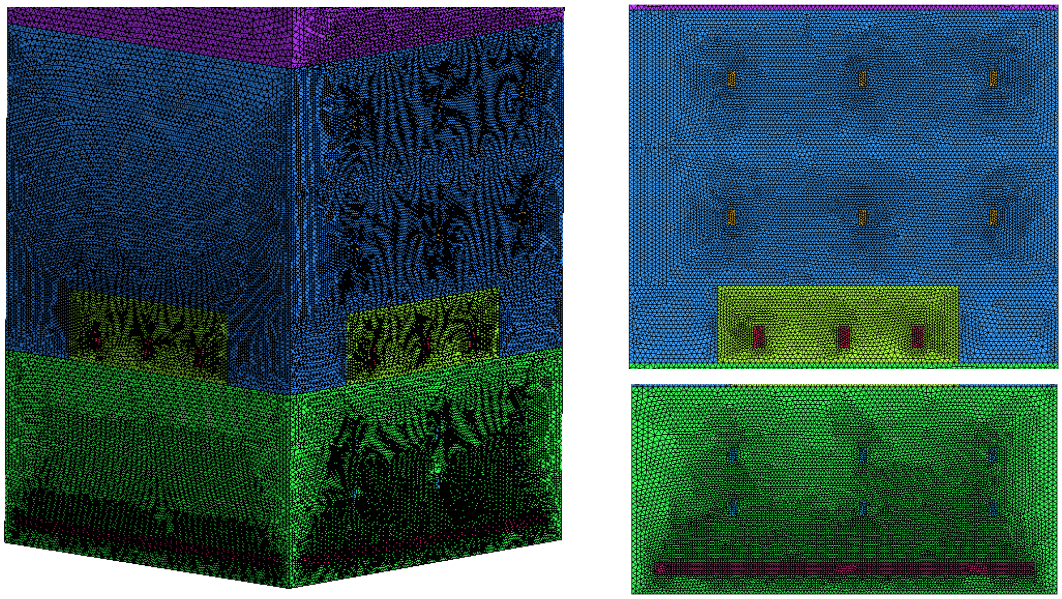

Figura 4.9: Malha superficial não estruturada na região próxima às alimentações de ar e de licor na fornalha.

Foi definido o uso de quatro camadas de malha prismáticas para todas as paredes da caldeira, superfícies do nariz e do leito carbonizado. Também foi estabelecida uma lei de crescimento em progressão geométrica para os elementos prismáticos a partir das superfícies. No entanto, ao invés de especificar o comprimento total como feito para as densidades, é especificado a quantidade total de camadas. Dessa forma, foram especificadas apenas para os subdomínios que não correspondem às entradas de ar e licor e à saída:

- Tamanho inicial: 0,04 m;
- Fator da progressão: 1,1;
- Camadas: 4.

Com malha superficial gerada e as instruções de densidade e malha prismática, o próximo passo é o preenchimento do domínio com a geração da malha volumétrica. A Figura 4.10 ilustra a visualização de um corte vertical da malha volumétrica gerada.

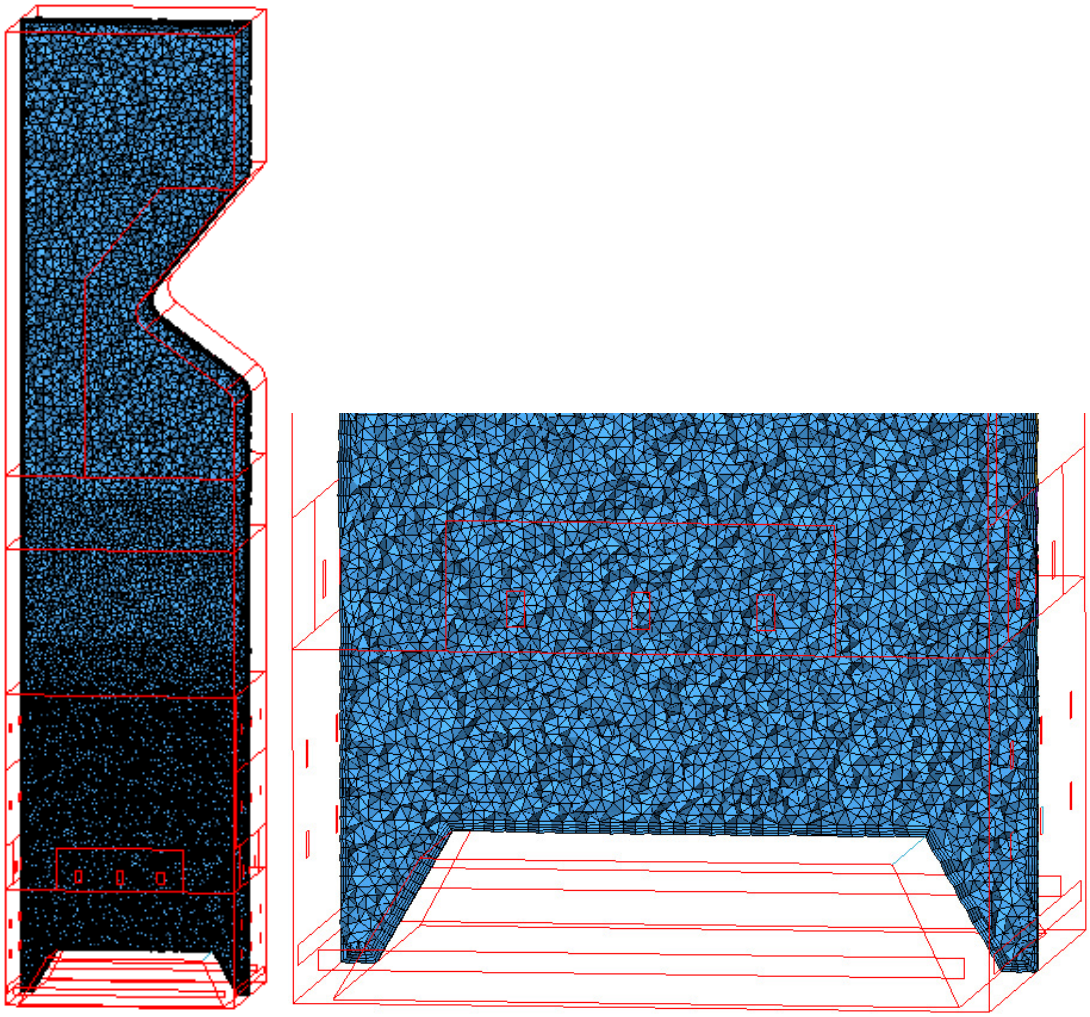

Figura 4.10: Corte vertical da malha volumétrica finalizada com detalhes na região inferior da fornalha para simulação CFD da caldeira de recuperação.

4.10. Condições de contorno

A seguir são apresentadas as condições de contorno usadas para a construção do estado atual do modelo de fluidodinâmica computacional para a caldeira de recuperação.

4.10.1. Domínio computacional

A Tabela 4.6 apresenta as principais especificações consideradas na definição do domínio computacional.

Tabela 4.6: Condições de contorno inseridas na simulação em regime permanente da caldeira de recuperação.

Domínio	Tipo	Estacionário		
	P. de referência	1atm		
	Turbulência	SST		
	Gravidade	X (m/s^2)	Y (m/s^2)	Z (m/s^2)
		0	-9,81	0
Entrada		Vazão (kg/s)	Temperatura K	Modelo
	Ar primário	37,50	423	Gás perfeito
	Ar secundário	35,00	423	Gás perfeito
	Ar terciário	10,00	323	Gás perfeito
	Injetores Ar	5,94	423	Gás perfeito
	Licor	20,87	423	Ishii Zuber
	Leito	6,70	1473	Gás perfeito
Paredes	Velocidade	0 m/s		
	Rugosidade	0 m		
	Temperatura	973 K		
Saída	Pressão relativa	- 0,1 Pa		

A temperatura do leito foi definida como o valor limite para a camada ativa do leito carbonizado contida em **Adams *et al.* (1997)** cuja faixa é de 800 a 1200 K. A vazão de fase gasosa, composta de CO e CO_2, é baseada em 70% fração mássica do licor que não é perdida nas etapas de secagem e volatilização (soma de carbonizado e fundido) de acordo com a análise aproximada do trabalho de **Marklund e Gebart (2007)**. A temperatura das paredes foi estimada com base nos resultados de **Yuan *et al.* (2007**) e **Butler e Webb (1991)**. Os demais dados da Tabela 4.6 provém de **Ferreira (2007)**.

4.10.2. Combustão

A combustão do licor preto é um processo heterogêneo, o que necessita da elaboração de uma estratégia para sua representação. Com base nas próprias etapas da queima de um combustível sólido, é possível elaborar esse procedimento seguindo a mesma lógica. Sendo assim foi desenvolvido um esquema para os três processos químicos mais importantes: volatilização, consumo do carbonizado do licor e combustão homogênea na fase contínua. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam esquemas da estratégia de simulação da combustão heterogênea do licor preto relacionando os processos químicos, as

fases e espécies envolvidas para os mecanismos de combustão em fase homogênea *Air Methane* WD2 e *Air Methane* WGS.

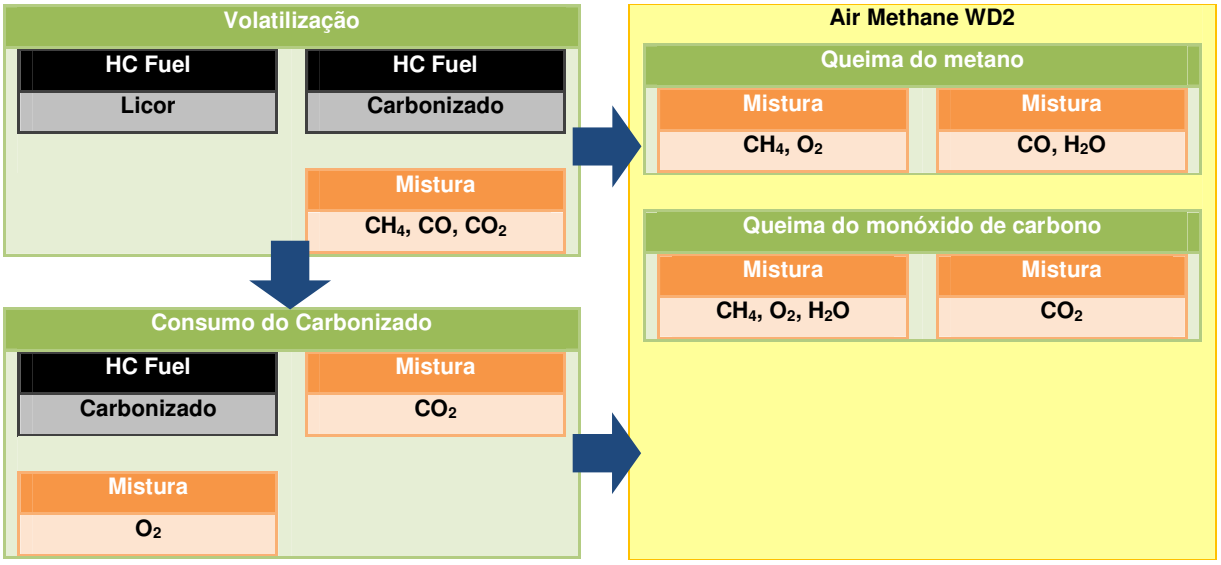

Figura 4.11: Estratégia de simulação da queima heterogênea de licor preto baseada em seus processos químicos utilizando o mecanismo *Air Methane* WD2.

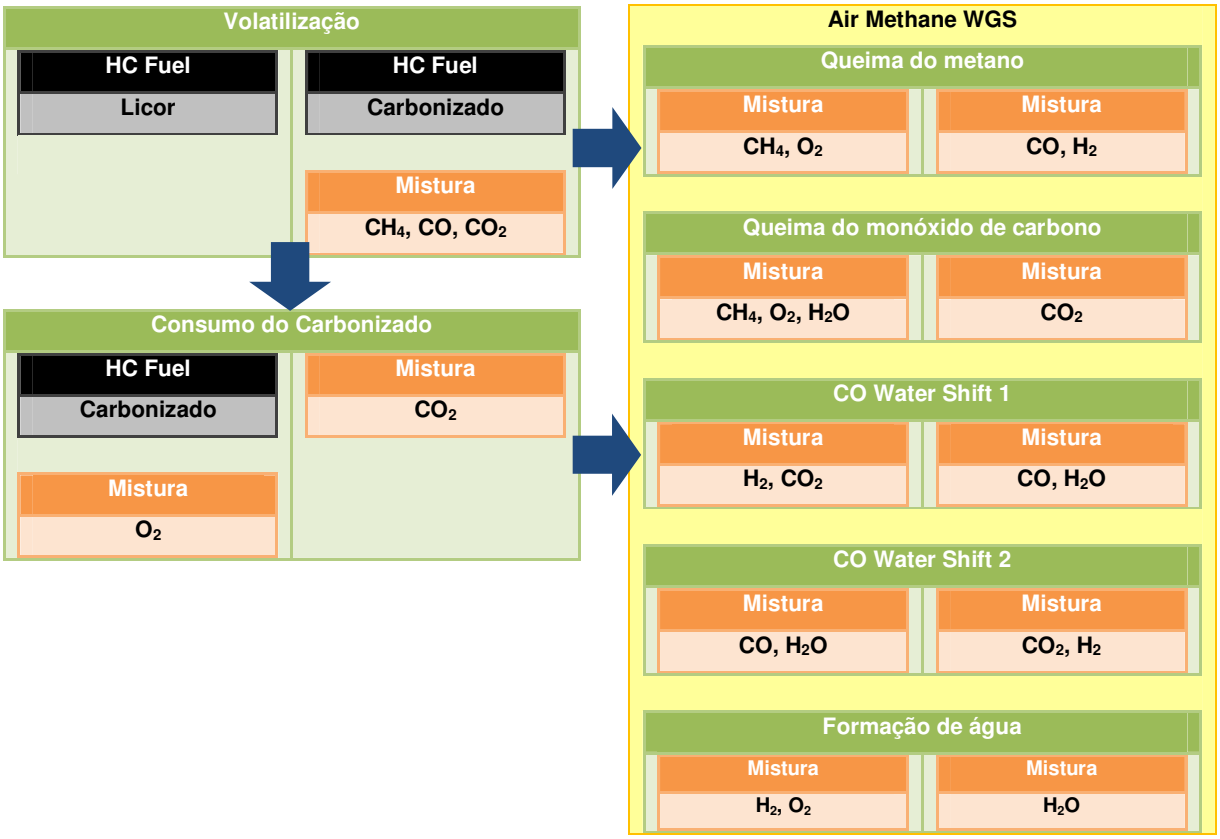

Figura 4.12: Estratégia de simulação da queima heterogênea de licor preto baseada em seus processos químicos utilizando o mecanismo *Air Methane* WGS.

No esquema das Figuras 4.11 e 4.12 cada um processos envolvem espécies reagente do lado esquerdo e espécies produto do lado direito. Cada espécie pertence a uma fase e cada bloco mostra a fase (nome do material acima) e as respectivas espécies envolvidas em cada processo (nomes de materiais abaixo). Para a especificação dos processos, primeiro é necessário definir cada uma das espécies e fases, classificados como materiais. Também é necessário o uso de materiais auxiliares com o intuito de facilitarem a interação entre fases e espécies. A Tabela 4.7 apresenta as três principais espécies da fase sólida particulada, definidos como materiais sólidos simples.

Tabela 4.7: Propriedades dos materiais sólidos simples.

Propriedade	Licor	Carbonizado	Cinzas
Massa molar [kg/kmol]	166,67	12	12
Densidade [kg/m^3]	1506,28	2000	1000
C_P [J/kg.K]	2924,18	1600	800
Estado de referência	150°C, 1 atm	25°C	12°C

Os valores referentes ao material *Licor* são obtidos em **Adams *et al.* (1997)** e os demais valores referentes ao *Carbonizado* e *Cinzas* são valores pertencentes aos materiais *Char* e *Ash* da biblioteca de materiais para o carvão do software **Ansys CFX 13.0**. A fase Mistura, adequada para abrigar a combustão, corresponde à fase contínua gasosa composta por uma mistura homogênea dos seguintes gases: CH_4, CO, CO_2, O_2, H_2O, H_2 e N_2. Como o processo de volatilização envolve a interação entre as fases sólida (dispersa) e gasosa (contínua), é necessário a definição de um material auxiliar para relacioná-las. Para essa função foi definido a fase auxiliar Mistura Binária cujas constantes de Antoine para o cálculo das pressões parciais (**Adams *et al.*, 1997**) estão dispostas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Propriedades do material auxiliar Mistura Binária.

Tipo	Mistura binária homogênea		
Materiais	**Licor preto cru Mistura Gasosa**		
Constantes de Antoine	A	B	C
	30,2212	8418,25	0

A volatilização libera uma solução homogênea gasosa cujas frações mássicas das espécies (CH_4, CO, CO_2, O_2, H_2O, H_2 e N_2) são do trabalho de **Marklund e Gebart (2007)**:

$Y_{CH4} = 0,25$; $Y_{CO} = 0,53$; $Y_{CO2} = 0,11$; $Y_{H2} = 0,00$;

$Y_{H2O} = 0,00$; $Y_{O2} = 0,00$; $Y_{N2} = 0,11$.

Também é definido um material auxiliar que funciona como matriz para a combustão heterogênea, definido como HC Fuel cujas propriedades, análises

química, elementar C-H-N e Imediata e os materiais envolvidos são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Propriedades e análises químicas do material HC Fuel.

Análise				Materiais	
Elementar		Imediata		Ash Material	**Cinzas**
Comp.	Fr. Mas.	Comp.	Fr. Mas.	Char Material	**Carbonizado**
C	0,1103	Cinzas	0,3391	Raw Material	**Licor**
H	0,2101	Umidade	0,2800	Mix. Material	**Mistura**
O	0,0398	Carb. fixo	0,0965	Carb. Dioxide mat.	CO_2
N	0,0000	Voláteis	0,2844	Nitrogen Mat.	N_2
Cl	0,0000			Volatiles Fuel Mat.	**Voláteis**
S	0,0207			Water Vapour Mat.	H_2O
PCS [J/kg]	$3,21x10^7$			Binary Mixture Mat.	**Mistura Binária**

Em posse de todas as fases e espécies necessárias, é necessário definir cada um dos processos químicos envolvidos na combustão heterogênea do licor preto. O processo químico Volatilização é expresso pelas constantes de Arrhenius A = $1,76x10^3$ [s^{-1}] e E = $3,08x10^4$ [J/mol] presentes em **Järvinen *et al.* (2003).**

Após a volatilização, restam as espécies Carbonizado e Voláteis. Como já mencionado na sessão anterior, a combustão homogênea na fase gasosa ocorre com a queima de CH_4 e CO presentes na mistura homogênea liberada na volatilização. Apenas os mecanismos *Air Methane WD2 e Air Methane WGS* presentes na biblioteca do software comercial **Ansys CFX 13.0** foram testados porque consideram reações contendo CH_4 e CO. As reações são descritas nas Tabelas 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.15.

Tabela 4.10: Parâmetros da reação de combustão incompleta do CH_4.

Air Methane WD2					$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O$	
	Reagentes		Produtos		Constantes de Arrhenius	
Espécie	CH_4	O_2	CO	H_2O	A	$1,5x10^7\ s^{-1}$
Coeficiente estequiométrico	1	1,5	1	2	E	30 kcal/mol
Ordem de reação	-0,3	1,3	-	-		

Fonte: **Ansys CFX (2009).**

Tabela 4.11: Parâmetros da reação de combustão incompleta do CO.

Air Methane WD2 e *Air Methane WGS*					$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	
	Reagentes			Produto	Constantes de Arrhenius	
Espécie	CO	O_2	H_2O	CO_2	A	$10^{14,6}mol^{0,75}cm^{2,25}s^{-1}$
Coeficiente estequiométrico	1	0,5	0	1	E	30 kcal/mol
Ordem de reação	1	0,25	0,5	-		

Fonte: **Ansys CFX (2009).**

Tabela 4.12: Parâmetros da reação de combustão incompleta do CH_4

Air Methane WGS					$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2$	
	Reagentes		Produtos		Constantes de Arrhenius	
Espécie	CH_4	O_2	CO	H_2O	A	$2,3x10^7\ s^{-1}$
Coeficiente estequiométrico	1	1,5	1	2	E	30 kcal/mol
Ordem de reação	-0,3	1,3	-	-		

Fonte: **Ansys CFX (2009).**

Tabela 4.13: Parâmetros da reação de CO *Water Shift* 1.

Air Methane WGS					$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$
	Reagentes		Produtos		Expressão
Espécie	CO_2	H_2	CO	H_2O	
Coeficiente estequiométrico	1	1	1	1	CO_2.molf*p_{abs}*H_2.molf* p_{abs}*40,7*8,1e-9 [$kg^{-1}.m^{-1}.s^3$]*exp(-(10926,5 + 4217,5) [K]/T)/CO.mw
Ordem de reação	-	-	-	-	

Fonte: **Ansys CFX (2009).**

Tabela 4.14: Parâmetros da reação de CO *Water Shift* 2.

Air Methane WGS					$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
	Reagentes		Produtos		Expressão
Espécie	CO	H_2O	CO_2	H_2	
Coeficiente estequiométrico	1	1	1	1	CO.molf*p_{abs}*H_2O.molf* p_{abs}*8,1e-9 [$kg^{-1}.m^{-1}.s^3$]*exp(-10926,5) [K]/T)/CO.mw
Ordem de reação	-	-	-	-	

Fonte: **Ansys CFX (2009).**

Tabela 4.15: Parâmetros da reação formação de H_2O.

Air Methane WGS				$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$
	Reagentes		Produto	Constantes de Arrhenius
Espécie	H_2	O_2	H_2O	
Coeficiente estequiométrico	1	0,5	1	-
Ordem de reação	-	-	-	

Fonte: **Ansys CFX (2009).**

Como é possível observar na Tabela 4.11, apesar de H_2O não estar presente na equação da reação (coeficiente estequiométrico nulo), sua presença no domínio

computacional exerce influência favorável à formação de CO_2 (ordem de reação positiva). Essa influência evidencia uma correção dos dois mecanismos para levar em conta o deslocamento de água, a chamada reação *Water Shift*, presente na maioria dos mecanismos propostos para a combustão do metano (**Turns, 2000** e **Jones e Lindstedt, 1988**) e em trabalhos de modelagem da combustão homogênea dos voláteis do licor preto (**Connolly e van Heiningen, 2004** e **Järvinen *et al.*, 2004**). As reações CO *Water Shift* 1 e 2 do mecanismo *Air Methane WGS* são reações que representam as duas direções da reação reversível CO *Water Shift*.

Além da combustão homogênea, há também a combustão heterogênea do carbonizado do licor ("*char*"), que ocorre via oxidação direta de carbono e via consumo por H_2O e CO_2, como previamente descrito pelas reações (R9-R12), aqui repetidas e renumeradas para (R20-R22).

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \qquad \text{(R20)}$$

$$C + H_2O_{(v)} \rightarrow CO + H_2 \qquad \text{(R21)}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad \text{(R22)}$$

No presente trabalho, o consumo do carbonizado do licor é realizado apenas via oxidação direta. Essa simplificação pode ser considerada adequada para a obtenção de respostas qualitativas devido à abundância de O_2 na caldeira e à forte dependência do perfil térmico na fornalha em relação à volatilização. Outra característica da simulação que favorece à simplificação de se utilizar apenas a oxidação direta é a baixa quantidade de carbono fixo na análise imediata (**Marklund e Gebart, 2007**), havendo pouca influência dessa limitação no perfil térmico. Os parâmetros necessários para a especificação da reação de consumo são descritos na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Parâmetros usados na elaboração da reação Consumo para a combustão heterogênea do licor preto.

Parâmetros de taxa de reação		Parâmetros de liberação de calor	
Reagentes	carbonizado, O_2	Calor latente	0 J/kg
Produto	CO_2	Entalpia específica do carbonizado	$3{,}408 \times 10^7$ J/kg
Temp. máx. de reação	3000 K	Temp. de referência	1200 °C
Constantes de Arrhenius		Fração de calor liberado	
Fator pré exponencial	497 $kg.m^{-2}.s^{-1}$	**Mistura Gasosa**	0,5
Temp. de ativação	8540 K	**HC Fuel**	0,5
Dif. Dinâmica de referência	$1{,}8 \times 10^{-5}$ $kg.m^{-1}.s^{-1}$		
Temp. de referência	293 K		
Exp. Temp.	0,75		

Fonte: **Ansys CFX (2009).**

Para a representação da combustão homogênea em fase gasosa, foi utilizado o modelo EDM, governado pelo tempo característico da turbulência. Como já mencionado anteriormente, a partir de 1000 K a radiação exerce influência significativa na transferência térmica (**Versteeg e Malalasekera, 2007**). Os modelos de turbulência, combustão e radiação são ilustrados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Parâmetros dos modelos de turbulência, combustão e radiação utilizados nas simulações em regime permanente da caldeira de recuperação.

Turbulência	Modelo	*SST*
	k inicial	T = 5%
	ω inicial	T = 5%
Combustão	Modelo	*EDM*
	Coef. A	0,65 (**Yin et al., 2008**)
	Coef. B	0,5 (**Yin et al., 2008**)
Radiação	Modelo	P_1 / DTM
	Quant. raios	- / 16
	Espectro da radiação	cinza
	Espalhamento	isotrópico

4.10.3. Licor preto e mistura de gases para a combustão

A fase contínua na qual ocorrem as reações homogêneas de combustão é definida como uma mistura contendo todas as espécies envolvidas: CH_4, CO, CO_2, H_2O, O_2, H_2 e N_2. Apesar de se tratar de uma simulação em regime permanente, para resolver a combustão, é necessário informar a composição inicial das corentes de alimentação de ar, dos voláteis liberados pelas partículas e dos gases liberados pelo leito carbonizado. A Tabela 4.18 ilustra as composições de cada entrada de fase gasosa para compor o material Mistura no domínio ao início da simulação. A fração mássica de N_2 é definida como o restante para fechar o total de 1 no somatório da composição final. A composição química da alimentação em Voláteis é a mesma descrita por **Marklund e Gebart (2007)**.

Tabela 4.18: Frações mássicas do material Mistura utilizadas nas condições de contorno para a simulação da combustão da caldeira de recuperação.

Componente	*Domínio (inicial)*	Ares 1°, 2° e 3°	Voláteis	Leito
CH_4	*0,000*	0,000	0,250	0,000
CO	*0,010*	0,000	0,530	0,889
CO_2	*0,010*	0,000	0,110	0,111
H_2O	*0,010*	0,000	0,000	0,000
O_2	*0,232*	0,232	0,000	0,000

A Tabela 4.19 mostra as propriedades utilizadas para fase particulada licor calculadas para a temperatura de referência de 250°C e teor de sólidos de 0,75 de acordo com **Adams *et al.* (1997)**.

Tabela 4.19: Propriedades físicas para a fase dispersa licor usada na simulação da caldeira de recuperação.

Propriedade	Valor
Massa molar	166,67 kg/kmol
Densidade	1506,27 kg/m^3
Capacidade calorífica	2924,118 J/K.mol

4.10.4. Escoamento da fase particulada

O escoamento da fase particulada se dá através de acoplamento via dupla cuja solução é obtida por abordagem euler-lagrange em que as trajetórias das partículas são calculadas a cada 10 iterações da solução da fase contínua em que são consideradas turbulência, combustão e radiação. Os dados necessários para a representação do escoamento da fase dispersa são descritos na Tabela 4.20.

Tabela 4.20: Especificações da simulação para o arraste de particulados por acoplamento em via única da caldeira de recuperação.

Acoplamento em via dupla	Estado físico	Líquido (gotas)
	Quant. de partículas	90.000
	Vel. relativa de injeção	0 m/s
Modelo Ishii Zuber	Densidade de referência	1,2 kg/m^3
	Coef. de tensão superficial	4,66.10^{-2} N/m
Distr. Rosin-Rammler	Diâmetro médio	2 mm
	n	2,45

Foram inseridas 90.000 gotas sem velocidade relativa na injeção da corrente de gases da condição de contorno Injetores. O coeficiente de tensão superficial foi obtido de **Adams *et al.* (1997)** e os parâmetros para a distribuição Rosin-Rammler estão entre os valores avaliados em **Bergroth *et al.* (2010)**.

4.10.5. Visualização dos resultados

A estratégia de visualização dos perfis de velocidade, temperatura e composição na caldeira de recuperação deste trabalho é similar à apresentada por **Hupa *et al.* (2004*a*)**. A Figura 4.13 mostra os planos utilizados na visualização dos perfis e a Tabela 4.21 apresenta a localização de cada plano. Os planos nomeados com a primeira letra “H” referem-se aos planos horizontais e suas respectivas localizações são em relação ao assoalho da fornalha. Os demais planos com a primeira letra “V” referem-se aos planos verticais.

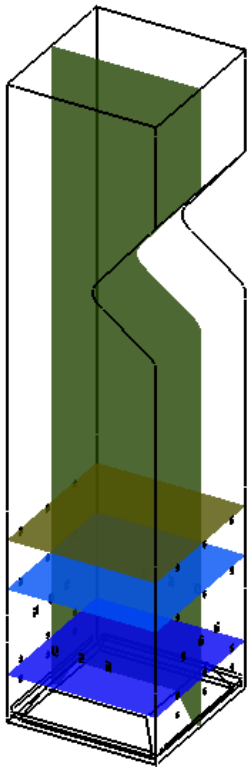

Figura 4.13: Planos horizontais e vertical usados na visualização dos resultados.

Tabela 4.21: Descrição das localizações dos planos utilizados na visualização dos perfis de velocidade dos gases na caldeira de recuperação.

Plano	Localização	Região
H2	5,4 m de altura	Acima do segundo nível de alimentação do ar secundário
H3A	12 m de altura	Logo após o primeiro nível de alimentação do ar terciário
H3B	15,8 m de altura	Logo após o segundo nível de alimentação do ar terciário
V1	6 m da parede direita	Corte longitudinal do domínio simulado entre duas portas entrelaçadas de ar2 e ar3 perpendicular às duas portas de injetores

Visto que a alimentação do ar primário ocorre igualmente nas quatro paredes da fornalha e suas portas de alimentação estão bem próximas à superfície do leito carbonizado, espera-se uma entrada de gás na fornalha da caldeira com um grau de turbulência médio. Portanto, não há a necessidade de visualizar o perfil do escoamento entre os ares primário e secundário. O arranjo das portas de entrada

do ar secundário deve, entre seus principais objetivos, promover a mistura dos gases de combustão. Dessa forma fica evidenciada a necessidade de se observar o escoamento e os perfis de temperatura logo após a entrada do ar secundário. O plano H2 é representativo no que se diz respeito a visualizar as influências do ar secundário no escoamento dos gases na fornalha. Já os dois níveis de ar terciário estão distantes um do outro, portanto há a necessidade em se definir os planos H3A e H3B, localizados logo acima de cada nível. O plano HN é utilizado para obter o comportamento do escoamento na entrada da zona de troca térmica por convecção da caldeira. Por esta região apresentar a maior redução de área no interior do equipamento, é esperado que haja um aumento de velocidade na direção ascendente, promovendo uma redução, não necessariamente proporcional, nas outras direções o que resulta em um comportamento menos turbulento e mais direcionado devido à seu caráter predominantemente bidirecional resultante. De fato, para algumas análises do escoamento no equipamento, tal região é de grande importância no que se diz respeito aos perfis de velocidade e na influência que estes exercem no comportamento das recirculações na região dos superaquecedores. Como as portas de entrada dos ares secundário e terciário são entrelaçadas, o plano V1 fica posicionado e entre portas opostas de entrada do ares primário e terciário e perpendicular a 2 portas de entradas opostas de injetores de licor. Assim é esperado obter informações das influências de um ar vindo de uma parede em relação ao outro introduzido na parede oposta e da evolução da liberação dos voláteis a partir de inserção do licor na fornalha.

Como se trata de um trabalho envolvendo escoamento bifásico, há necessidade da visualização das trajetórias do licor. No entanto, visualizar todas as 90.000 partículas simuladas numa mesma imagem impossibilita observar qualquer tendência ou comportamento das mesmas. Foi definida a visualização de 90 trajetórias representativas das gotas de licor escolhidas aleatoriamente saindo do subdomínio Injetores.

Para obter uma observação tridimensional dos perfis de velocidade, temperatura e concentração são usadas renderizações de volume, séries de planos semitransparentes em cada uma das três direções cartesianas com faixas de

valores definidas representadas pelo espectro de cores dos perfis gerados em planos. Quaisquer valores abaixo dessa faixa são considerados transparentes e os valores acima são opacos vermelhos. Essa visualização permite a observação espacial da variável de interesse com uma noção de profundidade. Por ser semi-transparente, também é possível a visualização das partículas em conjunto na mesma figura proporcionando a observação de uma tendência de dependência entre as partículas e alguma variável da fase contínua.

Outra forma de visualização utilizada neste trabalho são as iso-superfícies. Tratam-se de superfícies, cujos pontos que a compõem tem em comum o mesmo valor para uma determinada variável de interesse. A Figura 4.14 ilustra um exemplo do uso de iso-superfícies na visualização de dois valores da componente horizontal da velocidade (u) no interior da caldeira.

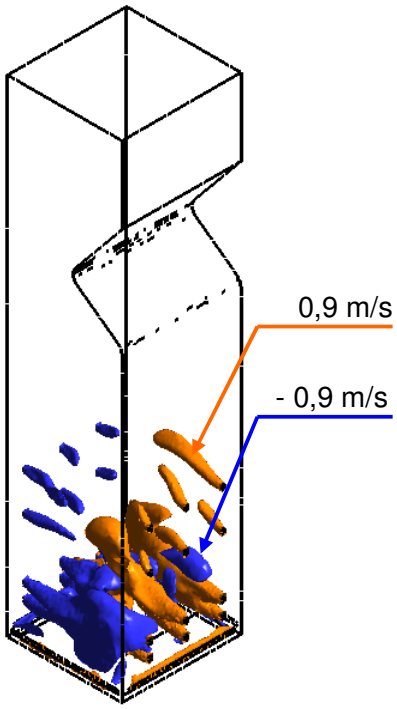

Figura 4.14: Iso-superfícies representativas dos componentes horizontais da velocidade dos gases na caldeira.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados segue a estratégia de construção do modelo, discutindo os resultados para cada etapa da elaboração deste modelo compreensivo e analisando as influências de cada fenômeno inserido no modelo. Sendo assim, são apresentados perfis de escoamento, temperatura, composição química e trajetórias das gotas do licor resultantes de cada uma das etapas de construção do modelo abrangente:

5.1. Escoamento isotérmico

O primeiro e principal módulo do modelo abrangente se refere à simulação isotérmica da fase contínua, o escoamento dos gases de combustão. O modelo de combustão homogênea EDM é fortemente influenciado pela escala de tempo da turbulência definida pela razão entre a dissipação da energia cinética turbulenta e a cinética turbulenta, ambas variáveis do modelo de turbulência. Apesar das variáveis turbulentas não influenciarem o acoplamento das fases nem o coeficiente de arrasto, a trajetória das partículas é influenciada pelo escoamento dos gases de combustão. Como a volatilização ocorre ao longo das trajetórias do licor, sua combustão é influenciada pelo perfil de velocidades da fase contínua.

As Figura 5.1 compara perfis de velocidade e campos vetoriais em planos verticais para o escoamento da fase contínua sob regime laminar e regime turbulento representado pelos modelos k-ε padrão e SST.

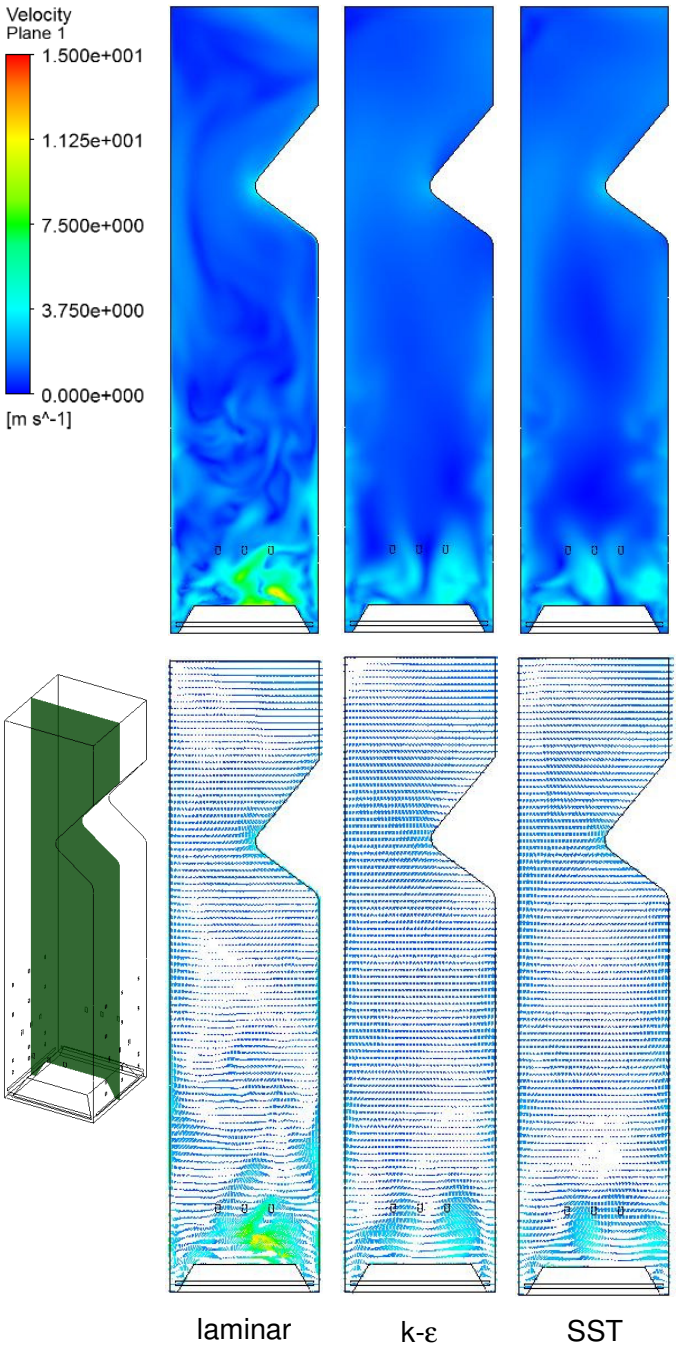

Figura 5.1: Perfis de velocidades e campos vetoriais dos gases de combustão em plano vertical sob regime a) laminar e regime turbulento representado pelos modelos b) k-ε e c) SST.

De acordo com a comparação da Figura 5.1, o escoamento da fase contínua sob regime laminar apresenta valores numéricos de velocidades e tendência de

mistura superiores em relação aos apresentados sob regime turbulento pelos modelos k-ε e SST. O escoamento obtido sob regime laminar apresenta maior grau de mistura em todo o domínio da fornalha, incoerente com uma das funções da inserção do ar terciário, com a operação desejada e o design da caldeira de recuperação. Os comportamentos do escoamento obtidos para os modelos k-ε e SST são similares com as maiores velocidades abaixo do nível de ar terciário e o escoamento mais uniforme e estável acima desse.

A Figura 5.2 apresenta perfis de velocidade e campos vetoriais para um plano horizontal no nível do ar secundário.

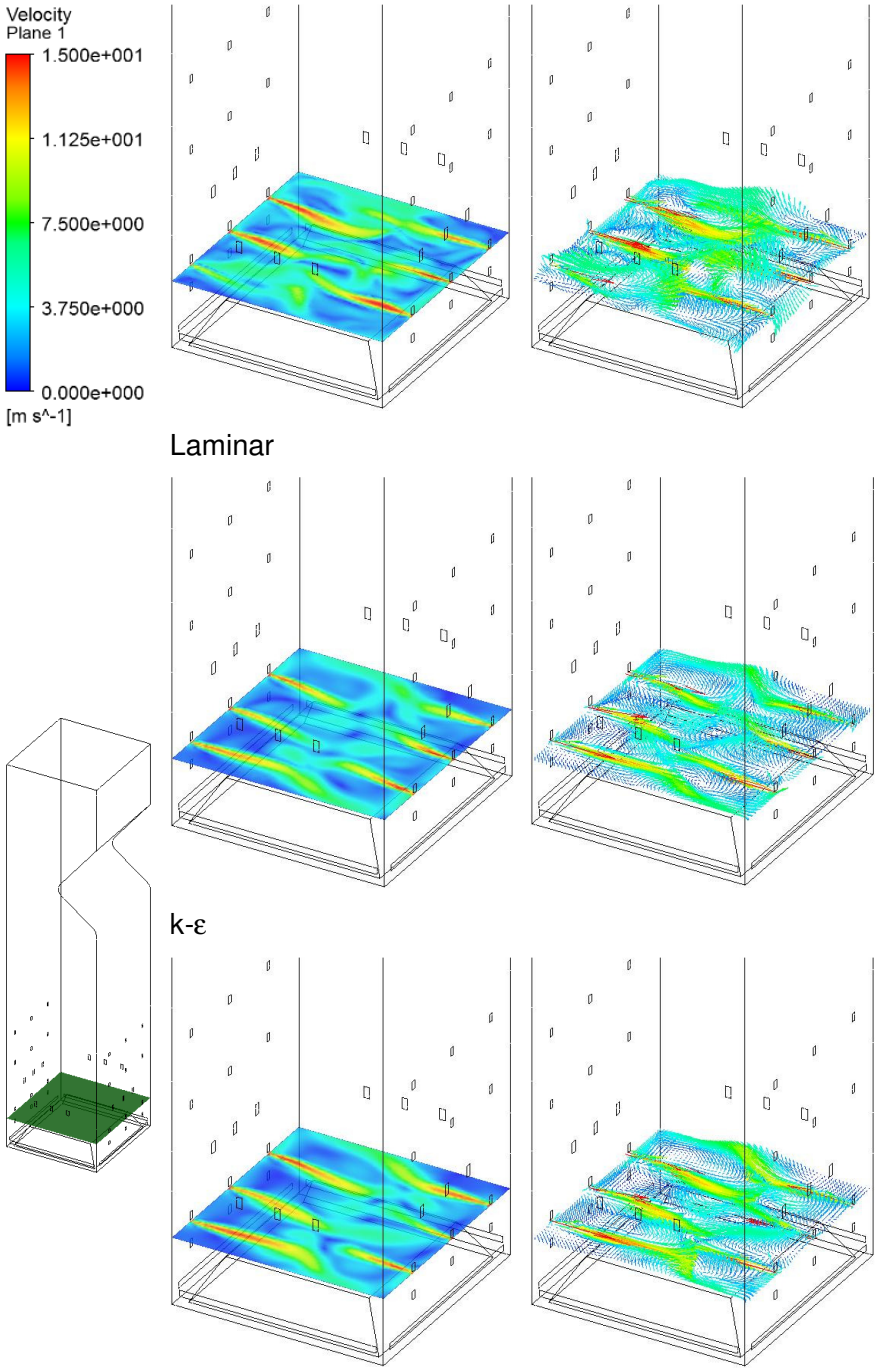

Figura 5.2: Perfis de velocidades e campos vetoriais dos gases de combustão no nível de alimentação do ar secundário sob regime a) laminar e regime turbulento representado pelos modelos b) k-ε e c) SST.

Apesar dos resultados de escoamento em regime laminar da Figura 5.1 apresentarem um comportamento mais instável em relação às simulações com modelo de turbulência, essa diferença ainda não é observada no nível de alimentação do ar secundário, como pode ser visto na Figura 5.2. Assim como descrito em **Adams *et al.* (1997)** e **Ferreira *et al.* (2010)**, o entrelaçamento das correntes de ar secundário tem como principal função promover a mistura dos gases de combustão e delimitar a altura do leito carbonizado. Sendo assim, suas portas de alimentação apresentam os maiores valores de velocidade dos gases, bem discrepantes das velocidades no restante do domínio computacional. Portanto, para a escala de valores de velocidade definida para a Figura 5.2, é imperceptível qualquer influência do regime de escoamento ou modelo de turbulência adotado para o entrelaçamento de ar secundário.

A Figura 5.3 apresenta perfis de velocidades e campos vetoriais para os planos horizontais nos níveis de entrada de ar terciário com intuito de visualizar sua interação com o escoamento dos gases de combustão.

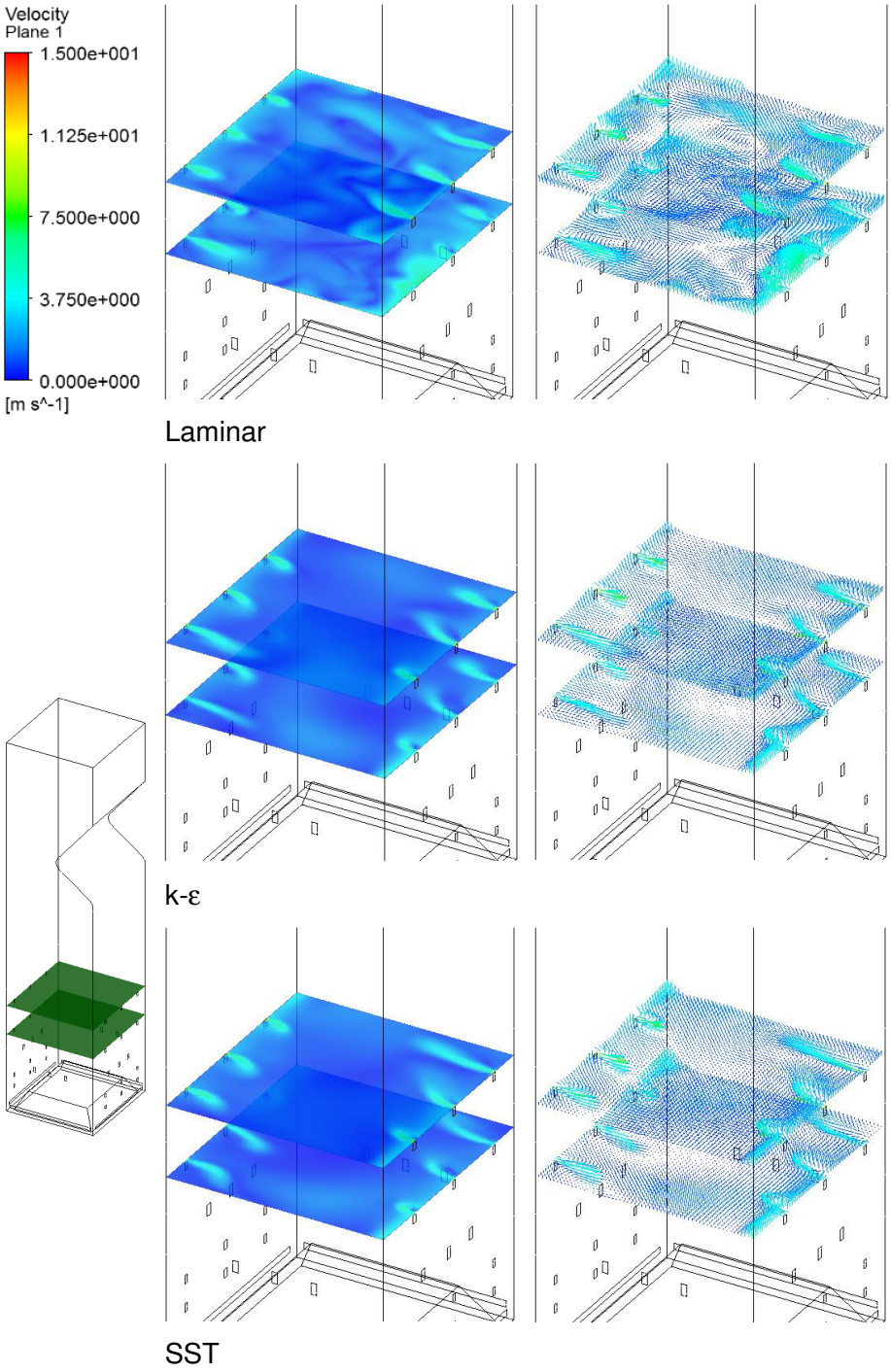

Figura 5.3: Perfis de velocidades e campos vetoriais dos gases de combustão nos níveis de alimentação de ar terciário sob regime a) laminar e regime turbulento representado pelos modelos b) k-ε e c) SST.

É possível observar na Figura 5.3 que o escoamento dos gases de combustão na altura da alimentação de ar terciário apresenta maior grau de mistura, maiores velocidades e maior tendência à instabilidade na simulação sob regime laminar em relação às simulações considerando os modelos RANS. Dentre os resultados calculados sob regime turbulento, não foram obtidas diferenças significativas. De acordo com **Ferreira *et al.* (2010)**, a inserção de ar terciário exerce a função de atenuar os caminhos preferenciais ascendentes gerados pela interação das correntes de ar primário e secundário, direcionados pelo formato piramidal do leito carbonizado. Esse efeito é, de fato, observado nos casos com regime turbulento.

Uma ferramenta muito útil na visualização de caminhos preferenciais ascendentes é o uso de iso-superfícies. A Figura 5.4 apresenta a visualização de iso-superfícies de velocidade 2,5 m/s na fornalha da caldeira de recuperação. Também é ilustrado o campo vetorial de velocidades no nível do ar terciário superior para auxiliar na observação da influência do ar terciário na atenuação de caminhos preferenciais ascendentes.

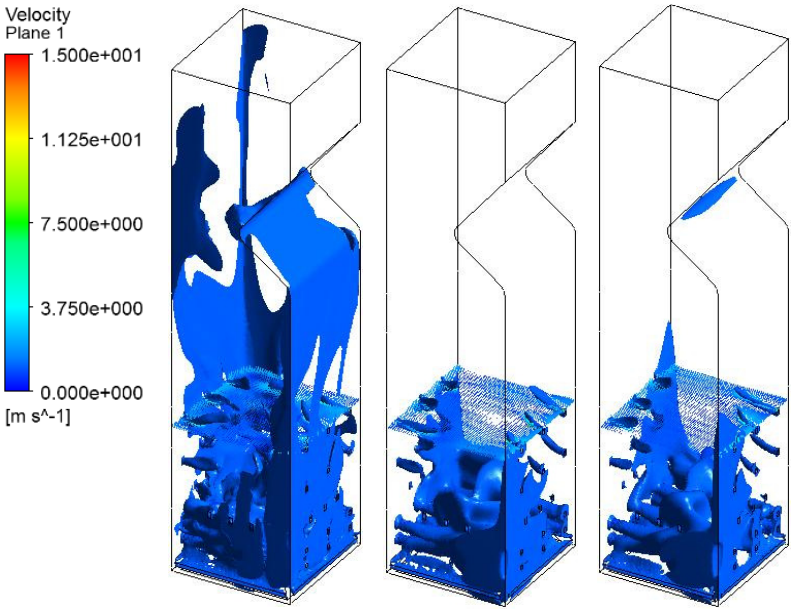

Figura 5.4: Iso-superfícies de 2,5 m/s dos gases de combustão no interior da caldeira de recuperação sob regime a) laminar e regime turbulento representado pelos modelos b) k-ε e c) SST.

É possível observar na Figura 5.4 que, sob regime laminar, os resultados de simulação apresentam altas velocidades nas paredes frontal e traseira, o que reforça a tendência a escoamento altamente instável na fornalha. Nos casos em que são usados modelos de turbulência, as iso-superfícies indicam que a mistura dos gases se concentra abaixo no nível superior de ar terciário. Em todos os casos simulados é possível observar a presença de maiores velocidades nos cantos das paredes frontal-esquerda e traseira-direita devido ao entrelaçamento assimétrico dos ares secundário e terciário.

Como a transição entre os regimes laminar e turbulento é um fenômeno físico ainda em aberto na ciência, não existem modelos matemáticos capazes de descrevê-la em geometrias complexas como a caldeira de recuperação. Sendo assim, uma simulação em regime laminar cujas condições de contorno se referem a um regime turbulento é capaz, apenas, de representar a tendência do escoamento à transição. Por se tratar de um processo essencialmente transiente, é esperado que a representação do escoamento laminar sob

condições turbulentas em regime permanente apresente um comportamento instável e impreciso. Ao usar modelos de turbulência, nos quais já considerando que o escoamento em todo domínio se encontra desenvolvido, sob turbulencia, é esperado que a dissipação de energia cinética turbulenta, presente em ambos modelos RANS usados, seja a principal responsável pelo auto grau de mistura abaixo do ar terciário e também pela estabilização do escoamento na região superior da fornalha. Devido à sua capacidade de representar melhor o escoamento nas proximidades das paredes sem prejudicar a representação da turbulência distante delas, o modelo SST é considerado mais adequado para simular o escoamento dos gases de combustão porque irá permitir uma representação mais precisa da sua camada limite térmica. Portanto, os próximos resultados apresentados são referentes ao modelo SST.

5.2. Inserção das partículas sob escoamento isotérmico

A inserção de partículas é realizada sob abordagem euler-lagrange com acoplamento bifásico em duas vias (Fully coupled) sendo que os diâmetros das 90.000 gotas são descritos pela distribuição Rosin-Rammler. É esperado que as maiores partículas, mais pesadas, caiam diretamente no leito carbonizado e as menores partículas sejam sujeitas ao arraste promovido pelo escoamento ascendente dos gases de combustão.

A Figura 5.5 compara campos vetoriais e perfis de velocidade verticais para o escoamento turbulento dos gases de combustão simulado pelo modelo SST sem e com a inserção das gotas de licor preto. Na mesma figura, também são mostradas as trajetórias representativas de 90 gotas de licor preto.

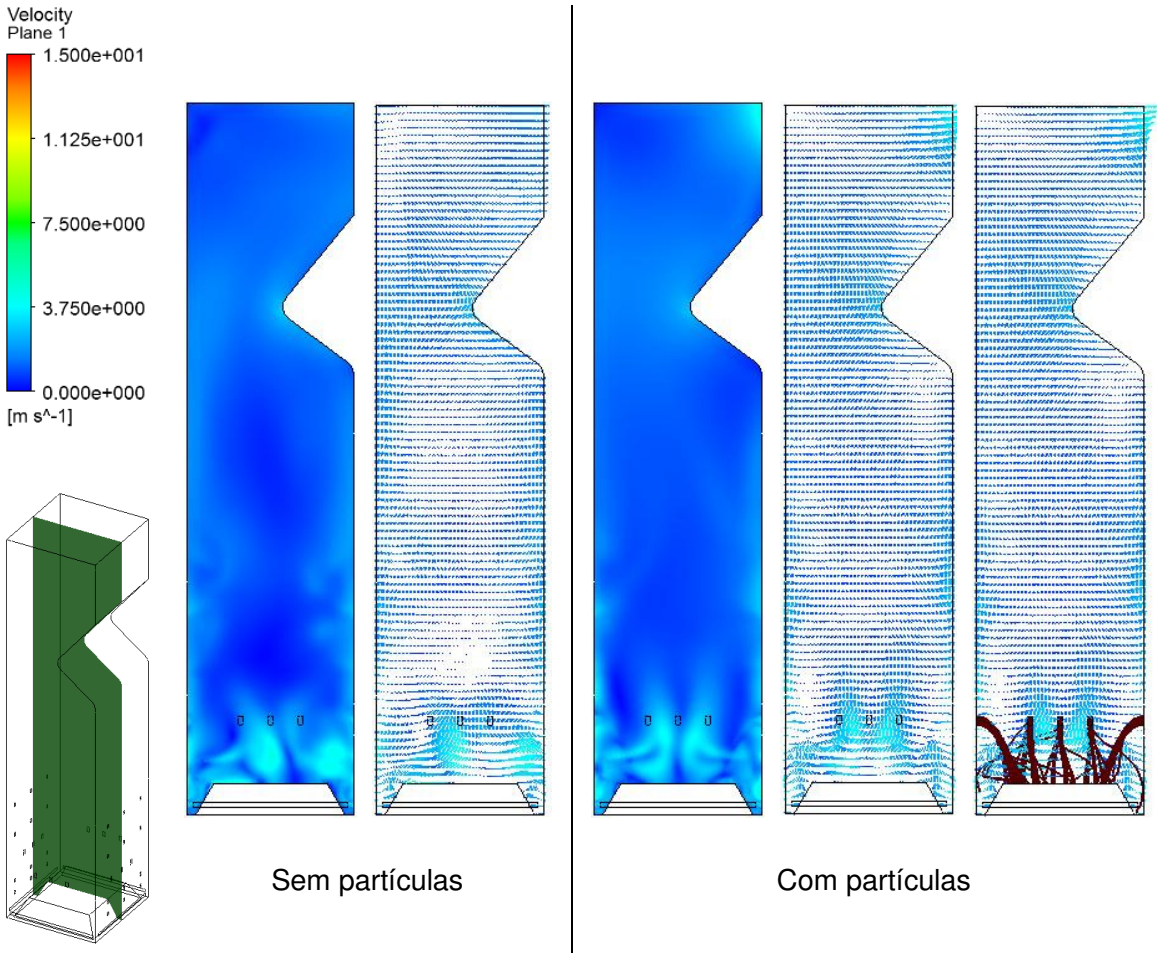

Figura 5.5: Campos vetoriais e perfis de velocidade verticais para simulações isotérmicas dos gases de combustão na caldeira de recuperação a) sem e b) com a inserção de gotas de licor preto.

É possível observar na Figura 5.5 que, mesmo sob acoplamento bifásico em duas vias, a presença das partículas não exerce influência significativa no escoamento. No entanto, a inserção das gotas de licor aumenta a simetria do perfil de velocidades abaixo do nível de injeção, sem prejudicar o grau de mistura dos gases na região inferior da fornalha.

A Figura 5.6 compara o perfil de velocidades nos planos horizontais dos níveis de ar secundário e terciário sem e com a inserção das gotas de licor.

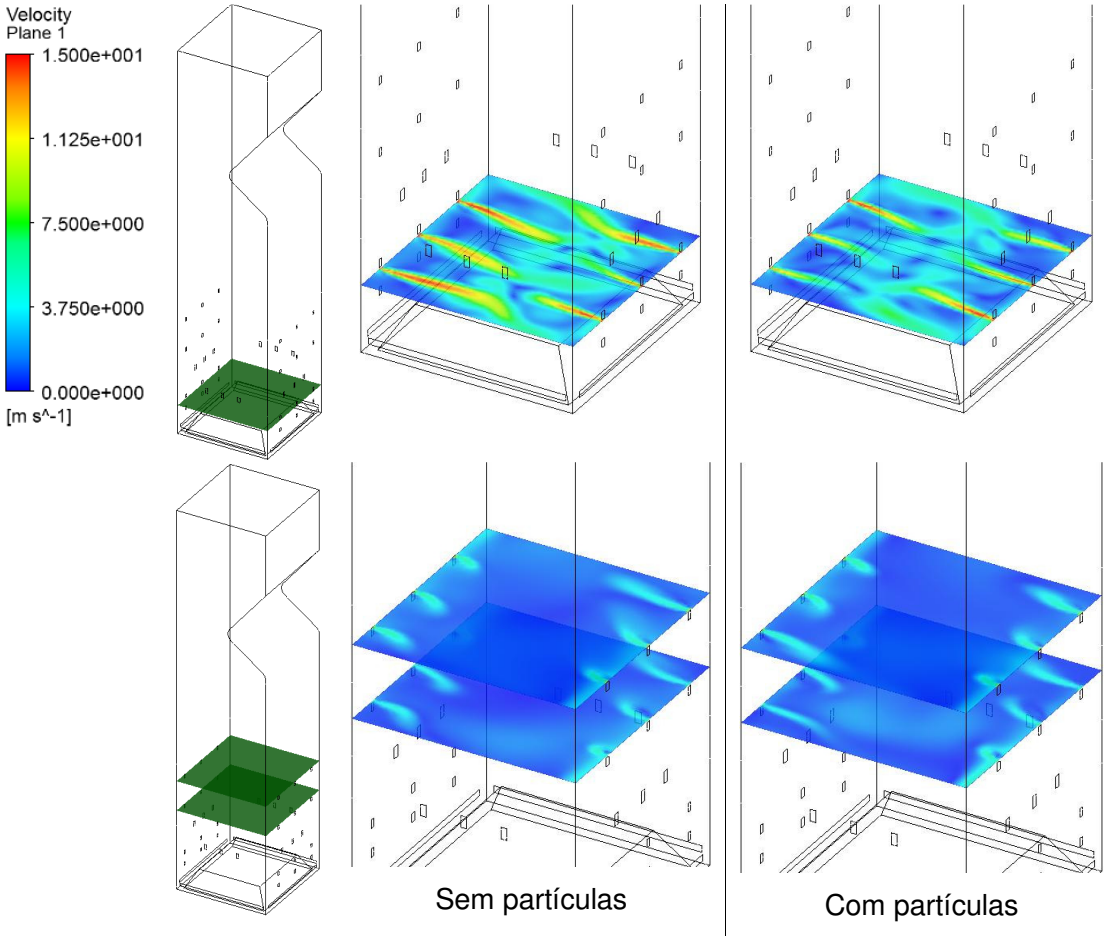

Figura 5.6: Perfis de velocidade horizontais para simulações isotérmicas dos gases de combustão na caldeira de recuperação a) sem e b) com a inserção de gotas de licor preto.

Da mesma forma como observado na Figura 5.5, os planos horizontais da Figura 5.6 mostram que a inserção de partículas favorece a simetria do escoamento sem prejudicar a mistura dos gases de combustão. Também é possível observar que a inserção das partículas promove melhor troca de quantidade de movimento entre as fases contínua e particulada resultando num perfil de velocidades mais uniforme havendo menor gradiente de velocidade no nível da inserção de ar.

A Figura 5.7 analisa a influência da inserção das partículas de licor no comportamento do escoamento e no grau de mistura dos gases de combustão com auxílio de iso-superfícies de 2,5 m/s.

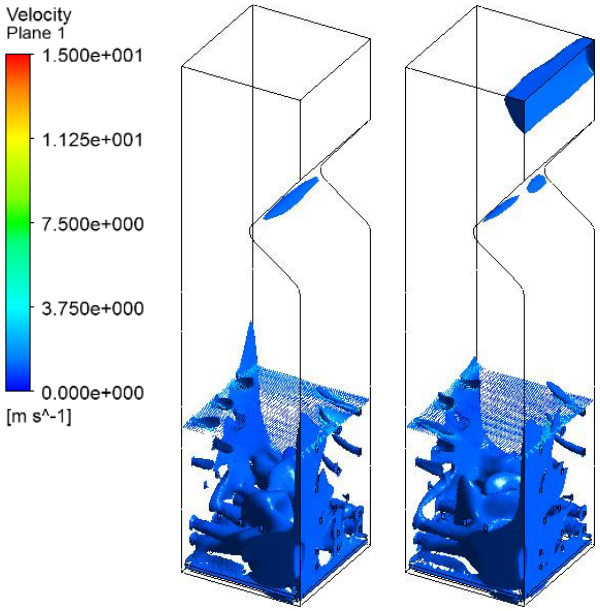

Figura 5.7: Iso-superfícies de 2,5 m/s dos gases de combustão no interior da caldeira de recuperação a) sem e b) com a inserção de gotas de licor preto.

A comparação das iso-superfícies de velocidade na Figura 5.7 sugere que o grau de mistura dos gases é maior abaixo do nível de ar terciário na simulação com a inserção das partículas, o que favorece a estabilização do escoamento na parte superior da fornalha. A troca de quantidade de movimento entre as fases não prejudica a mistura dos gases na caldeira.

A Figura 5.8 ilustra trajetórias representativas das gotas de licor sob escoamento isotérmico por duas visualizações: linhas de trajetórias coloridas de acordo com o tamanho de cada partícula e trajetórias representadas por esferas de diâmetro proporcional a seus respectivos tamanhos de gota.

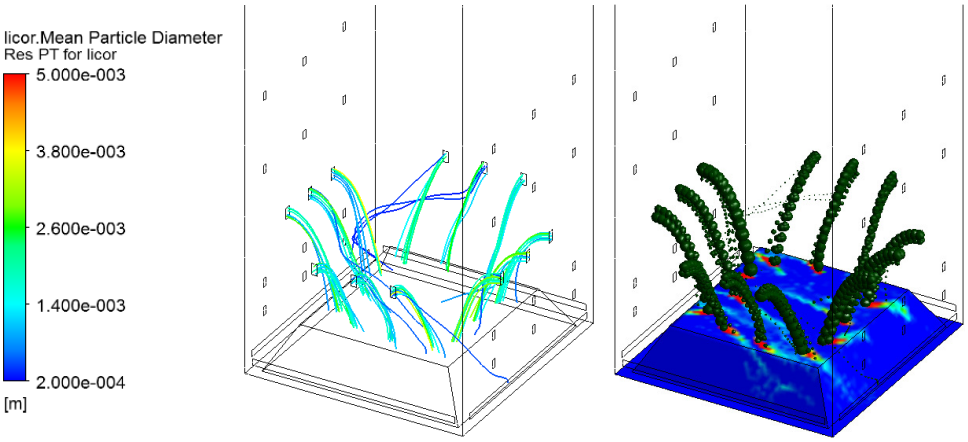

Figura 5.8: Trajetórias de 90 partículas representativas a) coloridas com uma escala contínua de diâmetro e b) visualizadas com tamanhos representados por esferas e as localizações mais frequentes de queda das gotas no leito.

Pode-se observar que, apesar da inserção das partículas favorecer a simetria do escoamento dos gases de combustão, suas trajetórias e as posições onde caem com mais frequência não demonstram comportamento simétrico. As maiores partículas apresentam trajetória parabólica, sem sofrer muita influência do escoamento enquanto que as trajetórias das partículas menores estão sujeitas a serem arrastadas pelo escoamento.

5.3. Combustão homogênea dos voláteis

Como descrito anteriormente, a combustão em fase homogênea é determinada pela mistura dos gases. No entanto, é esperado que os gradientes de temperatura influenciem no perfil de velocidades no interior da fornalha. A Figura 5.9 compara os campos vetoriais de velocidade para simulações sem e com combustão da fase gasosa. Foram testados os mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS.

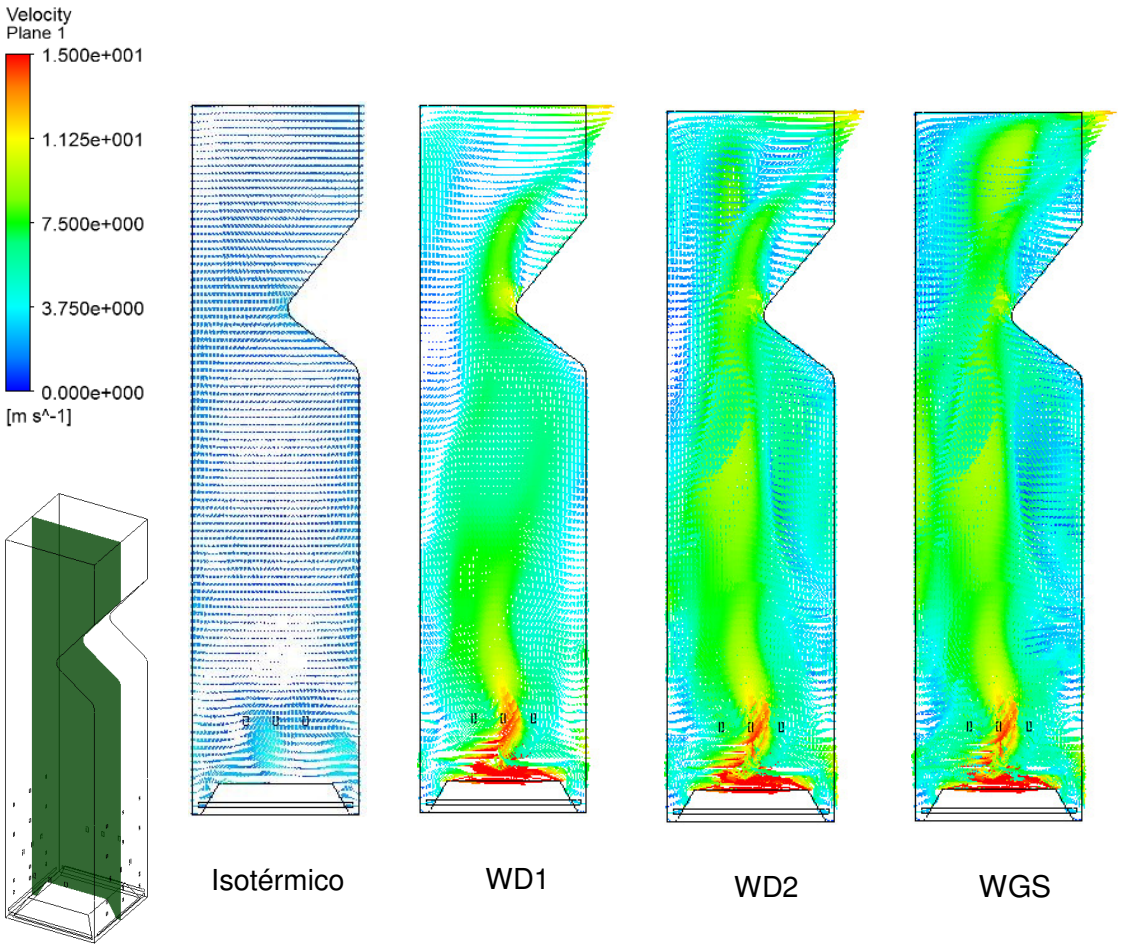

Figura 5.9: Campos vetoriais verticais de velocidade para simulações sob a) escoamento isotérmico e considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* b) WD1, c) WD2 e d) WGS.

É possível observar que o aumento da temperatura dos gases devido à combustão não só eleva os valores de velocidade em todo o domínio como também favorece a tendência à formação de caminhos preferenciais ascendentes em toda fornalha. Por se tratar de um gás perfeito, o aumento de temperatura promove expansão volumétrica dos gases de combustão, efeito evidenciado no aumento das velocidades no interior da fornalha.

A Figura 5.10 mostra perfis horizontais de velocidade na fornalha nos níveis de ar secundário e terciário comparando resultados de escoamento isotérmico e

considerando a combustão homogênea de acordo com os mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS.

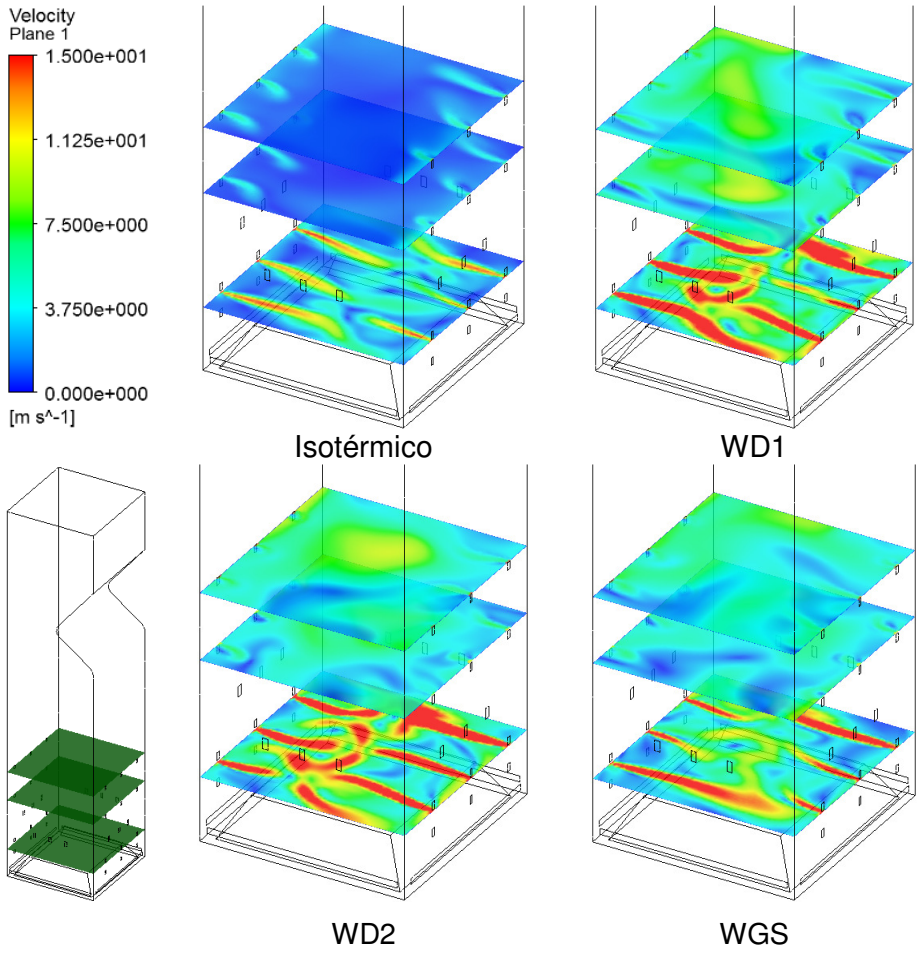

Figura 5.10: Perfis horizontais de velocidade nos níveis de ar secundário e terciário para simulações sob a) escoamento isotérmico e considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* b) WD1, c) WD2 e d) WGS.

Apesar da Figura 5.10 não fornecer informações sobre caminhos preferenciais ascendentes mostrados na Figura 5.9, ela possibilita a visualização a respeito do entrelaçamento das correntes dos ares secundário e terciário. Os gradientes de temperatura provocados pela combustão dos gases pelos mecanismos *Air Methane* WD1 e WD2 aumentam a penetração das correntes de ar secundário. A simetria no nível de alimentação do ar secundário é enfraquecida com os mecanismos *Air Methane* WD1 e *Air Methane* WD2. Apesar do perfil horizontal

do plano H3B da Figura 5.10 (d) apresentar valores baixos de velocidade e nenhuma estrutura que evidencie um caminho preferencial ascendente para os resultados do mecanismo *Air Methane* WGS, na Figura 5.9 (d) esse caso apresenta a maior tendência a uma estrutura de caminho preferencial ascendente.

A Figura 5.11 apresenta perfis verticais de temperatura na caldeira de recuperação para a combustão representada pelos mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS.

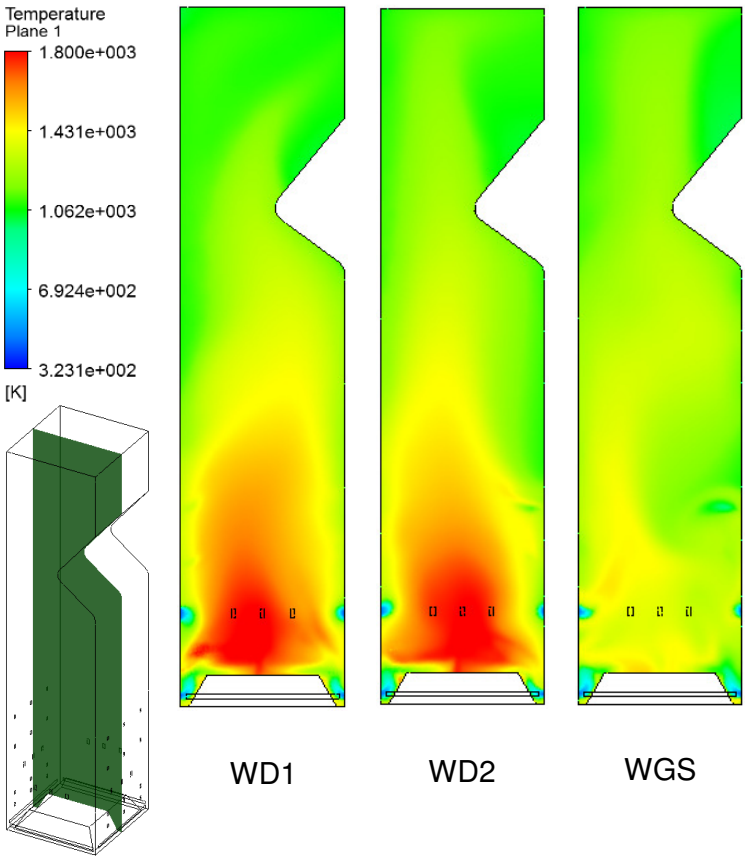

Figura 5.11: Perfis verticais de temperatura para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS.

Os mecanismos *Air Methane* WD1 e WD2 contêm apenas reações que consomem O_2 e produzem energia mas o mecanismo *Air Methane* WGS contém uma reação reversa que produz O_2 e CO consumindo energia e a reação de

produção de H_2O que consome O_2 sem liberação de energia. Sendo assim, o perfil de temperaturas para esse último mecanismo apresentou valores menores em relação aos outros, com diferenças locais de até 400 K. Coerente com o design da caldeira de recuperação, todos os casos simulados apresentam as maiores temperaturas concentradas abaixo do nível superior de ar terciário.

A Figura 5.12 apresenta perfis térmicos horizontais para os resultados dos três mecanismos de combustão testados nos níveis de alimentação dos ares secundário e terciário.

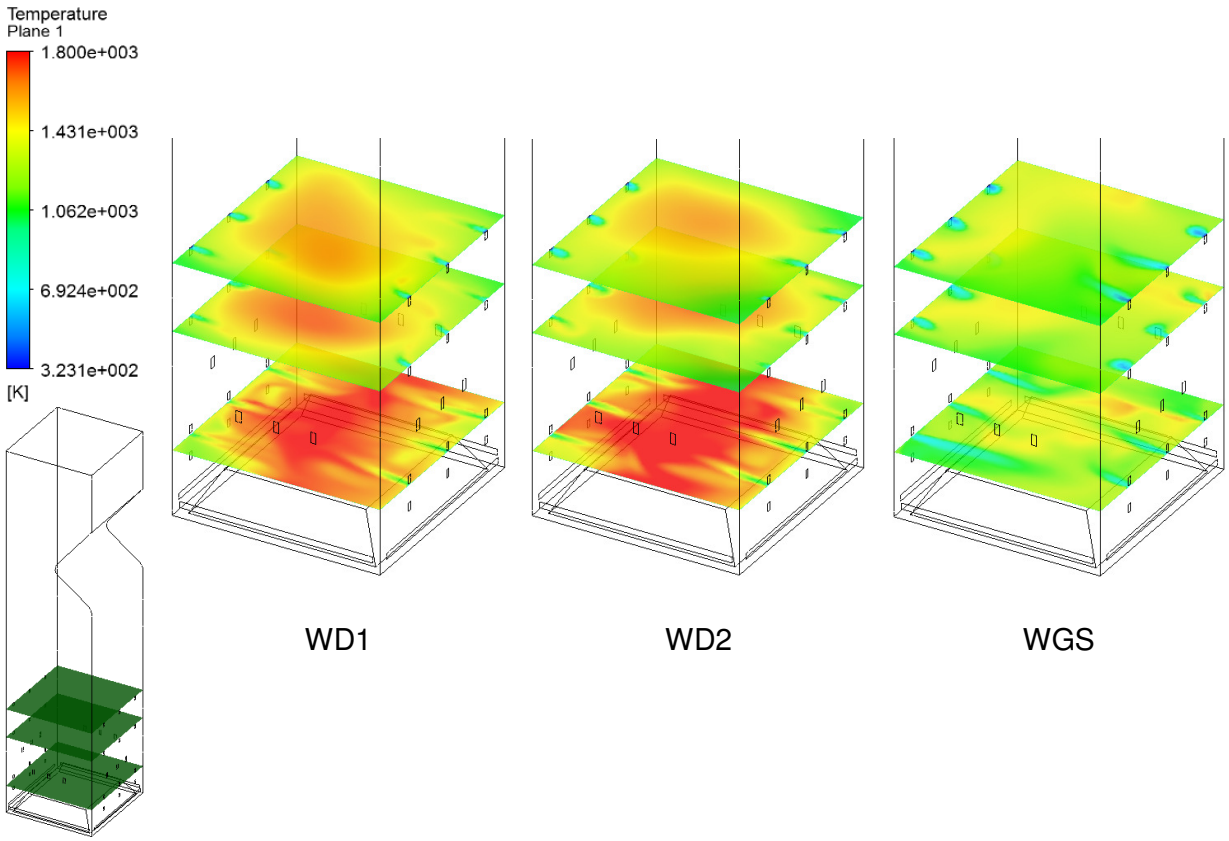

Figura 5.12: Perfis horizontais de temperatura nos níveis de ar secundário e terciário para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS.

Pode ser observado na Figura 5.12 que os perfis térmicos obtidos pelos mecanismos *Air Methane* WD1 e WD2 apresentam maiores temperaturas. Ao analisar a Figura 5.12 em conjunto com a Figura 5.10, pode ser observar que,

onde são observadas as maiores temperaturas são as mesmas regiões em que o escoamento é mas assimétrico, evidenciando maior grau de mistura. De acordo com a premissa do modelo de combustão EDM, a taxa de reação é governada pela escala de tempo turbulenta, ou seja, pelo grau de mistura do escoamento. Outro fator que favorece as altas temperaturas encontradas nos resultados para os mecanismos *Air Methane* WD1 e WD2 é que suas reações são exotérmicas irreversíveis. O mecanismo *Air Methane* WGS conta com uma reação de conversão de H_2 e O_2 em H_2O sem liberação de energia e uma reação reversa endotérmica. Com a finalidade de auxiliar na análise dos perfis térmicos, a Tabela 5.1 apresenta as maiores temperaturas obtidas em cada mecanismo.

Tabela 5.1: Valores de temperatura máxima para cada mecanismo de combustão homogênea testado.

Mecanismo	Temperatura máxima
Air Methane WD1	1878 K
Air Methane WD2	1900 K
Air Methane WGS	1613 K

De acordo com a Tabela 5.1, as temperaturas máximas para os três mecanismos testados se mostram coerentes com o valores encontrados na literatura. Como esperado, o valor de temperatura máxima do mecanismo *Air Methane* WGS é inferior aos obtidos pelos mecanismos *Air Methane* WD1 e WD2 devido à presença da reação reversível CO *Water Shift* em que em uma das direções há consumo de H_2O, espécie catalisadora da combustão do CO.

A Figura 5.13 compara perfis verticais de fração mássica de CH_4 resultantes das simulações considerando a combustão dos gases através dos mecanismos Air Methane WD1, WD2 e WGS.

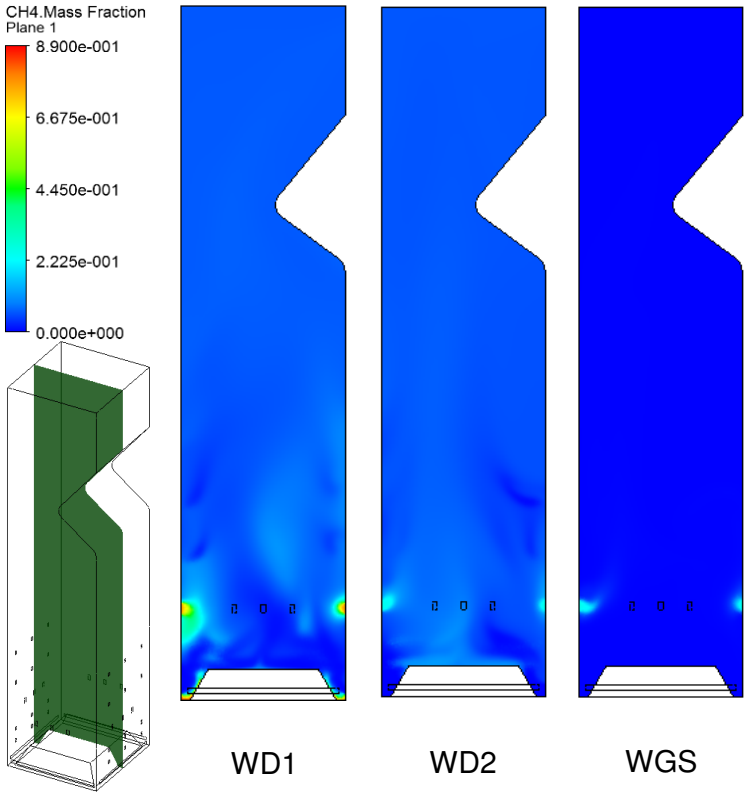

Figura 5.13: Perfis verticais de CH_4 para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS.

Os resultados obtidos para os perfis de fração mássica de CH_4 se mostram coerentes com o modelo de combustão EDM pois é observado seu rápido consumo. O modelo EDM junto com alto grau de mistura dos gases, alta concentração de O_2 e temperatura suficientemente elevada na região de alimentação de CH_4 mostra o seu rápido consumo quando aplicado o mecanismo WGS na Figura 5.13. O perfil referente ao mecanismo *Air Methane* WD1 apresenta maiores valores de fração mássica porque a concentração de metano inserida nesse caso é realmente maior do que a presente nos demais casos. Como o mecanismo *Air Methane* WD1 não contém a espécie CO (cuja fração mássica na injeção de voláteis é 0,53), a fração de CH_4 injetada na condição de contorno *Injetores* é equivalente à soma das frações mássicas de CH_4 e CO nos demais casos (Y_{CH4} = 0,25 e Y_{CO} = 0,53, com o valor de $Y_{CH4,WD1}$ = 0,78). O consumo de CH_4 no perfil resultante do mecanismo *Air Methane* WGS é mais

rápido devido à sua constante pré exponencial de Arrhenius (A = 2,3x10^{7} s^{-1}) ser maior em relação à do *Air Methane* WD2 (A = 1,5x10^{7} s^{-1}).

A Figura 5.14 compara perfis verticais de fração mássica de O_2 resultantes das simulações considerando a combustão dos gases através dos mecanismos Air Methane WD1, WD2 e WGS.

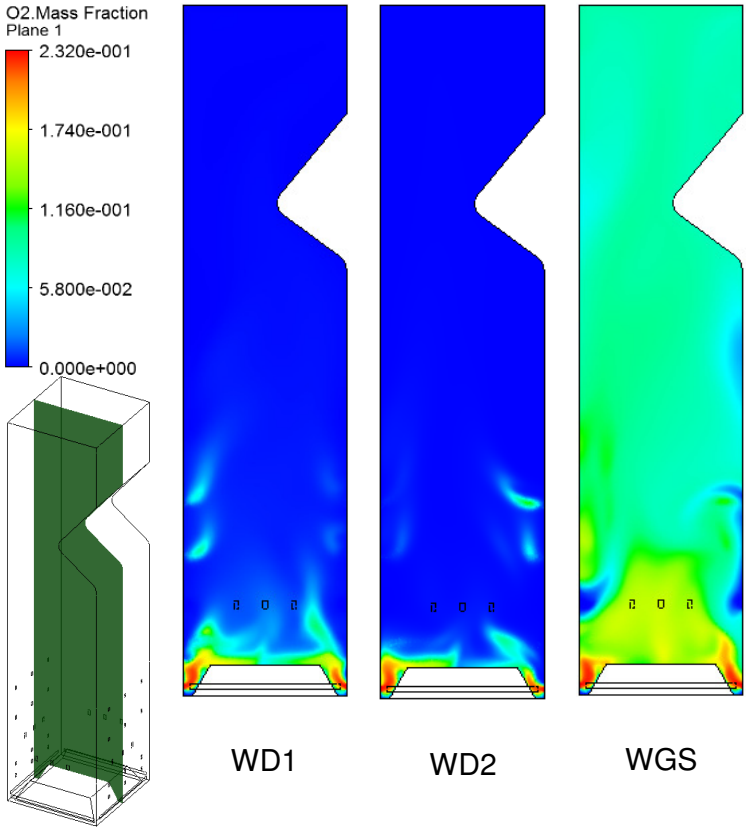

Figura 5.14: Perfis verticais de O_2 para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS.

Assim como observado na Figura 5.13, os perfis de O_2 resultantes dos mecanismos WD1 e WD2 são similares. A diferença do perfil de O_2 do mecanismo *Air Methane* WGS em relação aos demais é devida à presença da reação reversível CO *Water Shift* em que as espécies CO e H_2, duas espécies consumidoras de O_2 estão em lados diferentes, com suas concentrações sendo determinadas por em equilíbrio químico. A mesma reação envolve a espécie

H_2O, produzida na reação de H_2 com O_2, que age como catalisador da combustão do CO (presente em *Air Methane* WD2 e WGS), que também consome O_2. Sendo assim, a reação reversível CO *Water Shift* de conversão de CO e H_2O em H_2 e CO_2 pode ser considerada a principal responsável pela alta quantidade de O_2 no perfil vertical da Figura 5.14.

Com o intuito de auxiliar nessa análise, a Figura 5,15 apresenta os perfis verticais de fração mássica de H_2O para os três mecanismos supracitados.

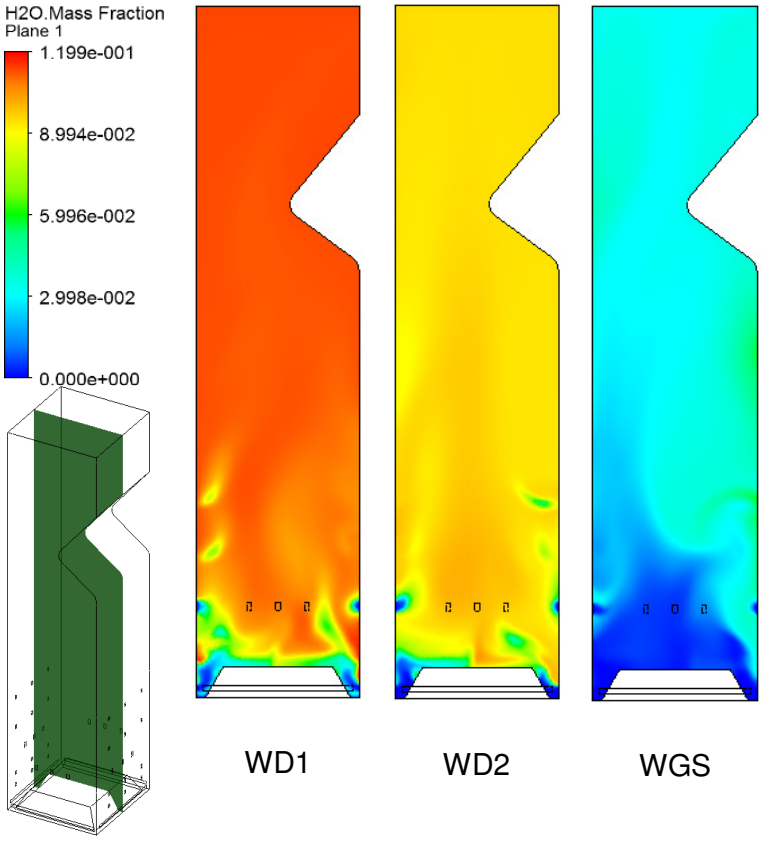

Figura 5.15: Perfis verticais de H_2O para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS.

É possível observar na Figura 5.15 que os perfis de H_2O dos mecanismos *Air Methane* WD1 e WD2 apresentam valores elevados ao contrário do perfil resultante do mecanismo *Air Methane* WGS. Os valores do primeiro mecanismo são maiores porque a única rota possível é a produção de CO_2 e H_2O. Além

disso, nesse caso, o leito carbonizado libera Y_{CH4} = 0,89 e a condição de contorno *Injetores* tem Y_{CH4} = 0,78. Sendo assim, na simulação do mecanismo *Air Methane* WD1 há muito mais CH_4 sendo injetado do que nos outros casos que, consequentemente, será convertido a CO_2 e H_2O. No caso do mecanismo *Air Methane* WD2, é considerada a presença de CO, cuja combustão não produz H_2O. Além disso, a fração mássica de CH_4 na condição de contorno Injetores é menor (Y_{CH4} = 0,25) e o leito carbonizado só libera CO e CO_2. Já no perfil resultante do mecanismo *Air Methane* WGS, além das mesmas características citadas para o mecanismo *Air Methane* WD2, uma das direções da reação reversível CO *Water Shift* consome H_2O, além de conter ambos H_2 e O_2 (reagentes da reação de produção de H_2O) em lados opostos da reação. Sendo assim, foram apresentados valores ainda menores de fração mássica de H_2O para o terceiro mecanismo testado.

A Figura 5.16 apresenta perfis verticais de CO_2 obtidos para cada um dos mecanismos de combustão homogênea estudados.

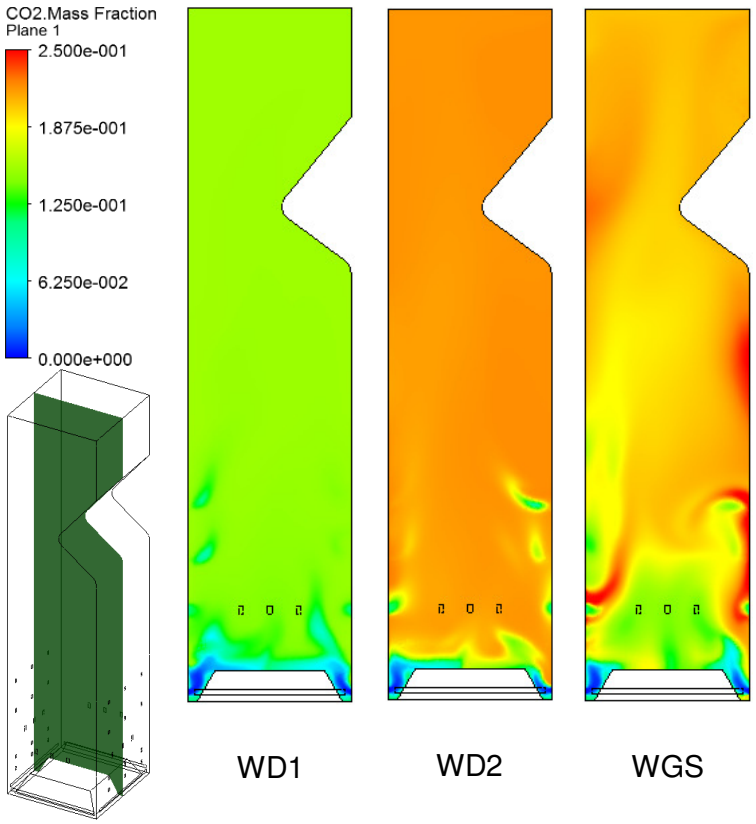

Figura 5.16: Perfis verticais de CO_2 para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD1, b) WD2 e c) WGS.

Apesar dos perfis de CO_2 dos mecanismos *Air Methane* WD1 e WD2 apresentarem valores diferentes, o comportamento é similar, demonstrando mais uniformidade em relação ao perfil resultante do mecanismo *Air Methane* WGS. Essa característica se deve ao fato do CO_2 ser o produto final nos dois primeiros mecanismos estudados. Mesmo que combustão do CH_4 produza CO, a queima desse último, em seguida, resulta na produção de CO_2. Já no terceiro mecanismo estudado, a produção de CO_2 é limitada à combustão direta do CO sob O_2 e à conversão de CO sob H_2O na reação reversível CO *Water Shift*.

A Figura 5.17 compara os perfis verticais de fração mássica de CO obtidos para os mecanismos de combustão *Air Methane* WD2 e WG.

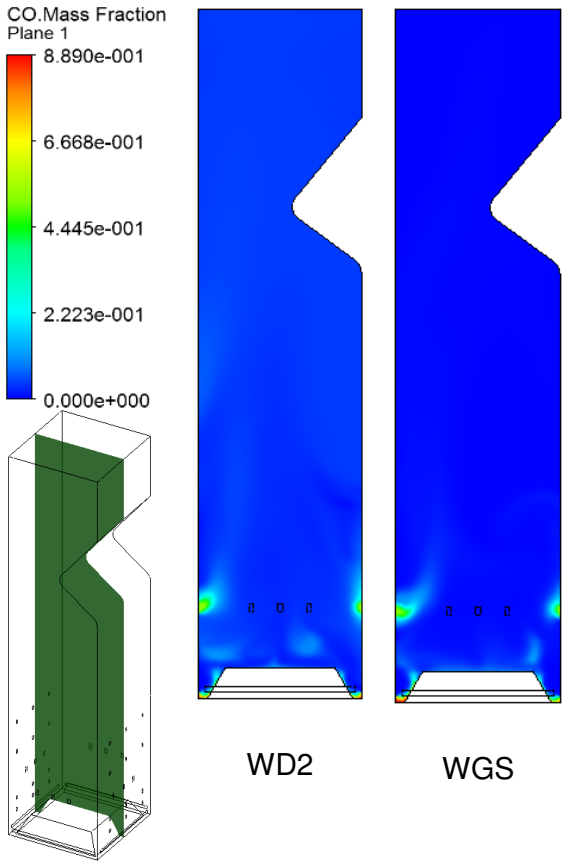

Figura 5.17: Perfis verticais de CO para simulações considerando combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* a) WD2 e b) WGS.

Como a presença de H_2O favorece a combustão de CO, é esperado que seu consumo através do mecanismo *Air Methane* WD2 seja mais rápido em relação ao WGS. No entanto os comportamentos são similares nos dois casos.

Como H_2 é uma espécie presente apenas no mecanismo Air Methane WGS, a Figura 5.18 conta apenas com o perfil vertical de sua fração mássica.

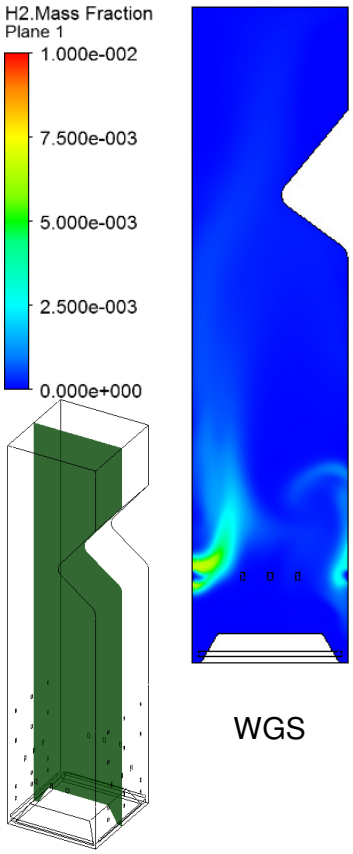

Figura 5.18: Perfil vertical de H_2 para a simulação de combustão homogênea representada pelo mecanismo *Air Methane* WGS.

Mesmo havendo condições favoráveis ao consumo imediato do H_2 produzido pela combustão incompleta do CH_4, seu perfil vertical não apresenta esse comportamento devido à reação reversível CO *Water Shift*.

A Tabela 5.2 apresenta as frações mássicas das espécies químicas supracitadas na saída do domínio computacional da caldeira de recuperação em cada mecanismo estudado.

Tabela 5.2: Frações mássicas de CH_4, O_2, H_2O e CO_2 na saída do domínio computacional para cada mecanismo de combustão homogênea testado.

Mecanismo	Espécie					
Air Methane	CH_4	O_2	H_2O	CO_2	CO	H
WD1	$6{,}07\times10^{-2}$	$1{,}04\times10^{-4}$	$1{,}13\times10^{-1}$	$1{,}53\times10^{-1}$	-	-
WD2	$5{,}83\times10^{-2}$	$5{,}45\times10^{-6}$	$9{,}50\times10^{-2}$	$2{,}20\times10^{-1}$	$3{,}72\times10^{-3}$	-
WGS	$2{,}34\times10^{-5}$	$8{,}31\times10^{-2}$	$3{,}48\times10^{-3}$	$2{,}21\times10^{-1}$	$3{,}09\times10^{-4}$	$2{,}89\times10^{-5}$

Foi observado que o valores na saída da caldeira das frações mássicas de CH_4 e H_2O para os mecanismos *Air Methane* WD1 e WD2 são próximos, mesmo com as frações mássicas de entrada de CH_4 sendo diferentes para esses mecanismos. Como o teor de O_2 reduz significativamente do mecanismo *Air Methane* WD1 para o WD2, é possível afirmar que a combustão do CO no mecanismo *Air Methane* WD2 não compete com a combustão de CH_4 para o consumo de O_2, pois os valores da fração mássica de CH_4 na saída domínio continuam próximos. Apesar dos valores na saída para as frações mássicas de CH_4, O_2 e H_2O no mecanismo *Air Methane* WGS serem discrepantes dos outros devido às suas reações envolvidas, o valor final do teor de CO_2 é próximo aos dos demais mecanismos como já discutido. A diferença entre os valores de fração mássica de CO na saída entre os mecanismo *Air Methane* WD2 e WGS pode ser explicada pela maior presença de H_2O no domínio, que favorece o consumo de CO, e pela presença de duas rotas de consumo de CO no mecanismo: combustão de CO por oxidação direta e uma das direções da reação reversível CO *Water Shift*.

5.4. Radiação

Como já discutido anteriormente, ambos Aproximação P_1 e Método das Transferências Discretas (DTM) são adequados para a representação da troca térmica por radiação na caldeira de recuperação.

A Figura 5.19 compara campos vetoriais de velocidade e perfis de temperatura de simulações sem e com radiação representada pela aproximação P_1 e pelo método das transferências discretas.

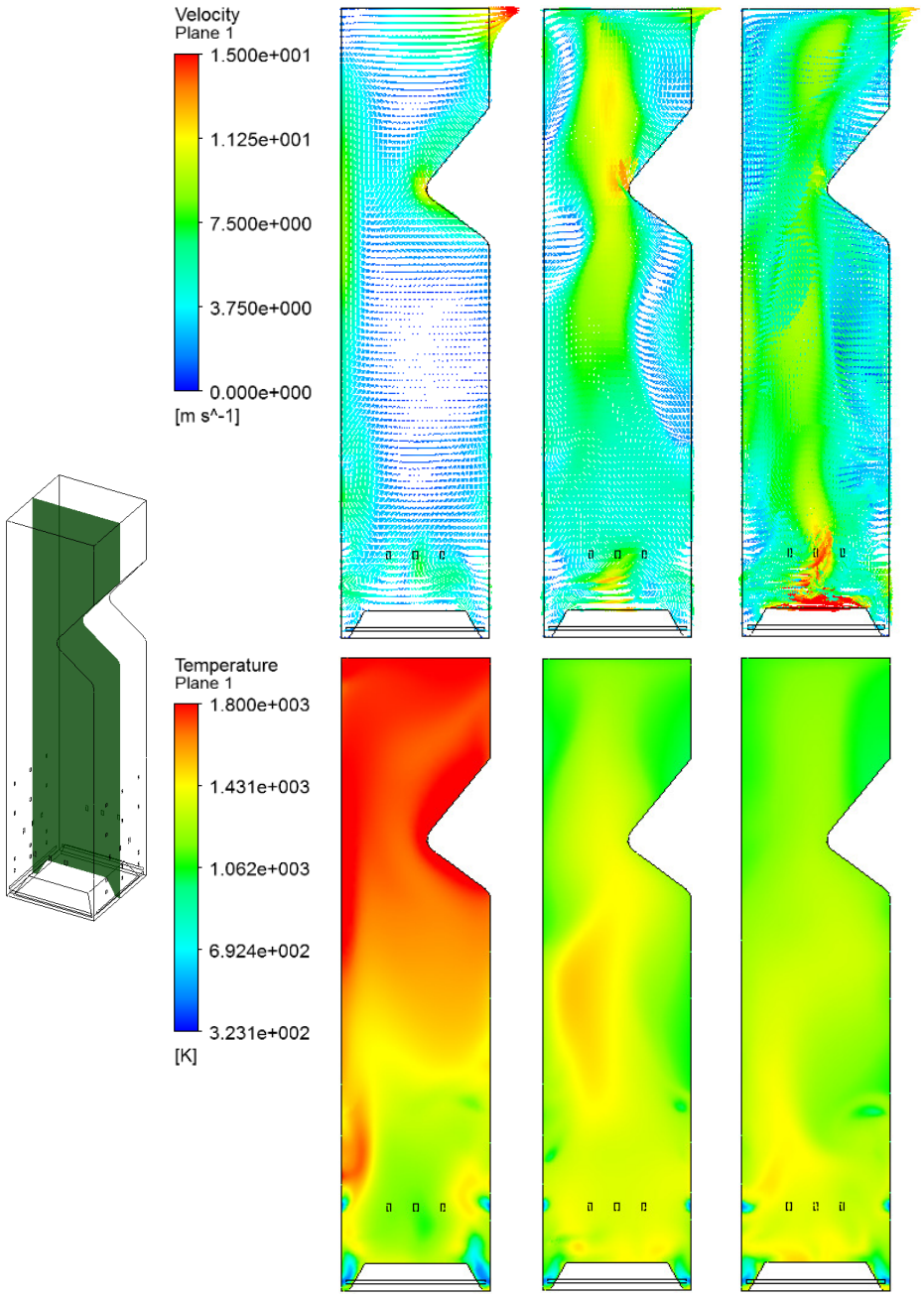

Figura 5.19: Campos vetoriais de velocidade e perfis verticais de temperatura para simulações de combustão homogênea a) sem radiação e com radiação representada por b) aproximação P_1 e c) Método das Transferências Discretas.

De acordo com a Figura 5.19 é possível observar uma relação entre a presença da radiação e o perfil de velocidades no escoamento no interior da caldeira de recuperação. No entanto, valores elevados de temperatura não implicam necessariamente em maiores velocidades pois, mesmo que a presença de temperaturas elevadas promova expansão volumétrica dos gases de combustão, a densidade considerada nas equações de transporte e conservação do modelo compreensivo é calculada em média de Favre. Além disso, a radiação está presente na equação de conservação da energia através de um termo fonte, cujo cálculo leva em consideração a equação do transporte da radiação espectral, expressa pela intensidade de radiação (RTE), que não apresenta nenhum termo em comum com a equação de conservação da quantidade de movimento. Sendo assim é necessário avaliar a inserção da radiação no modelo como via de distribuição de energia ao domínio computacional e não vincular a velocidade da fase gasosa à sua expansão volumétrica devido à altas temperaturas, o que não impossibilita que as estruturas turbilhonares sejam intensificadas pelos gradientes de temperatura.

Apesar de estar presente na equação de conservação de energia como um termo fonte, a consideração da radiação não fornece nenhuma quantidade adicional de energia ao volume de controle em que a equação é aplicada e sim uma via a mais de distribuição da energia ao sistema. Sendo assim é esperado que a temperatura máxima da simulação sem a consideração da radiação seja superior que os valores obtidos para as simulação que a consideram. A Tabela 5.3 ilustra os valores de temperatura máxima para simulações sem e com radiação representada pela Aproximação P_1 e pelo Método das Transferências Discretas (DTM).

Tabela 5.3: Temperaturas máximas para simulações de combustão homogênea na caldeira de recuperação sem radiação e com a radiação considerada pela Aproximação P_1 e pelo Método das Transferências Discretas (DTM).

Caso	Temperatura máxima
Sem radiação	2115,25 K
P_1	1981,93 K
DTM	1637,05 K

Ao observar a Figura 5.19 em conjunto com a Tabela 5.3 é possível afirmar que a velocidade da fase gasosa não é determinada pela temperatura, pois há presença baixas velocidades em regiões com temperaturas elevadas. Sabendo que o gradiente de energia interna intensifica as estruturas turbilhonares do escoamento, é interessante analisá-los em conjunto com a intensidade de radiação qualitativamente na caldeira de recuperação para auxiliar na avaliação da influência da radiação no perfil de velocidades. A Figura 5.20 ilustra perfis verticais de gradiente de entalpia na caldeira para casos sem radiação e com radiação representada por Aproximação P_1 e DTM.

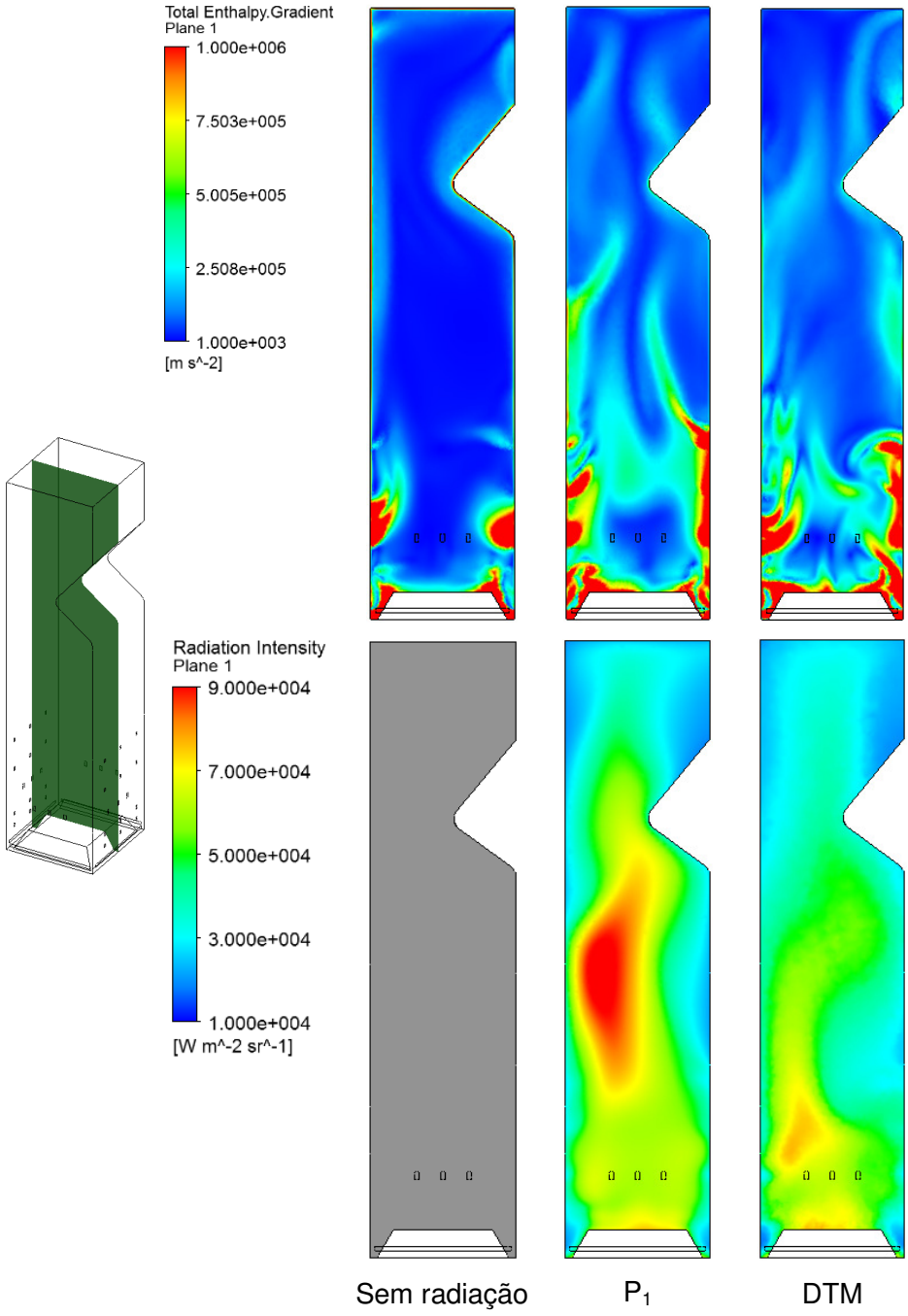

Figura 5.20: Perfis verticais de gradiente de entalpia e intensidade de radiação para simulações de combustão homogênea a) sem radiação e com radiação representada por b) Aproximação P_1 e c) Método das Transferências Discretas.

Como nas Figuras 5.19 (a) e 5.20 (a) não há radiação, a troca de energia no sistema só pode ocorrer via condução e convecção. Na Figura 5.19 (a) os

resultados sem radiação não apresentam altas velocidades no interior da caldeira e, de acordo com a Figura 5.20 (a), o perfil do gradiente de entalpia respectivo apresenta valores mais elevados somente nas proximidades dos injetores, pois são as áreas nas quais há maior convecção e é esperado maior troca térmica devido à combustão dos voláteis, e nas proximidades co leito carbonizado, cujas temperaturas são mais elevadas (1473 K). Também é possível observar uma pequena camada com gradientes de entalpia nas proximidades das paredes, evidenciando presença significativa de condução na camada limite térmica. Pode-se concluir que os dois mecanismos de troca térmica restantes, condução e convecção, são mais evidenciados na ausência de radiação. Essa forma de representação resulta em perfis de velocidade e temperatura incoerentes com a operação da caldeira de recuperação, havendo concentração elevada de temperatura na região superior da caldeira e fornalha resfriada.

Assim como nos perfis de velocidade da Figura 5.19, os gradientes de entalpia para as simulações considerando radiação apresentaram comportamentos similares com o perfil de velocidades. Como nesses casos há um mecanismo a mais para a transferência térmica (radiação), são observados um perfil térmico mais suave nas Figuras 5.19 (b) e (c), gradientes de entalpia em toda fornalha e maiores valores de intensidade de radiação nas Figuras 5.20 (b) e (c). É possível observar que a presença de valores elevados de intensidade de radiação em uma região com baixos valores de gradiente de entalpia nas Figura 5.20 (b) e (c) não provoca diferença significativa no perfil de temperaturas ilustrado nas Figuras 5.19 (b) e (c), evidenciando que a radiação favorece a distribuição de energia suave e homogênea em todo o domínio.

Como na Aproximação P_1 a intensidade de radiação é expressa por uma série harmônica truncada, seu comportamento tende a ser uma espécie de “segunda difusão térmica”, pois sua aplicação está presente em todos os elementos da malha computacional e depende dos valores dos elementos vizinhos. Devido à absorção, à emissão e ao espalhamento da intensidade de radiação desse método serem baseadas no valor de temperatura de todos os elementos, é

esperado que o perfil térmico resultante apresente um comportamento similar, porém mais suave, ao perfil de velocidades do escoamento da fase gasosa.

O método das transferências discretas também considera absorção, emissão e espalhamento da radiação via *ray tracing* isotropicamente. A solução do perfil de intensidade de radiação é obtida iterativamente e simultaneamente com o cálculo do escoamento para todos os elementos contidos nas direções do conjunto de feixes definidos aleatoriamente. Essa característica promove um perfil térmico menos influenciado pelo escoamento, porém fortemente influenciado pelo gradiente de temperatura e independente da convecção térmica. Além disso, a troca térmica por radiação num espectro de direções não uniforme é melhor representada devido à escolha aleatória de seus pontos e direções e seu respectivo cálculo iterativo. Sendo assim, são esperados perfis térmicos com gradientes de temperatura mais suaves que os obtidos pela Aproximação P_1 porque, estatisticamente, todos os elementos interagem entre si, desde que estejam nas direções pré-determinadas do *ray tracing*.

Dentre os perfis térmicos testados no presente trabalho, o que apresentou resultados mais próximos do comportamento teórico e esperado para operação da caldeira de recuperação foi o obtido pelo método das transferências discretas. De acordo com **Adams *et al.* (1997)** e **Vakkilainen *et al.* (2000)**, o arranjo entrelaçado dos ares secundário e terciário deve concentrar as maiores temperaturas na região inferior da fornalha, abaixo do nível de ar terciário. Essa configuração promove uma operação mais estável da caldeira, com maior produção de energia, ambiente favorável à reações de redução no leito carbonizado e evita a ocorrência de caminhos preferenciais ascendentes. É possível observar que, apesar da Figura 2.19 (c) apresentar altas temperaturas acima no nível de ar terciário, começa a ocorrer um resfriamento logo acima desse nível. Esse efeito não é observado na simulação considerando a radiação representada pela Aproximação P_1.

5.5. Combustão heterogênea do licor preto

Dentre os mecanismos de combustão homogênea testados na sessão 5.3, o mecanismo *Air Methane* WD1 foi testado apenas com a finalidade de auxiliar na análise e escolha do melhor mecanismo a ser utilizado, pois não considera a presença de CO nos gases de combustão. Apesar de apresentarem perfis diferentes de velocidade, temperatura e composição química, ambos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS apresentaram comportamentos coerentes com suas respectivas características e com a operação da caldeira de recuperação. Sendo assim, mesmo escolhidos o modelo de turbulência SST e a metodologia de representação da radiação DTM, os mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS ainda devem ser analisados ao longo do presente texto.

A Figura 5.21 apresenta os perfis verticais e campos vetoriais de velocidades com 90 trajetórias representativas de gotas de licor.

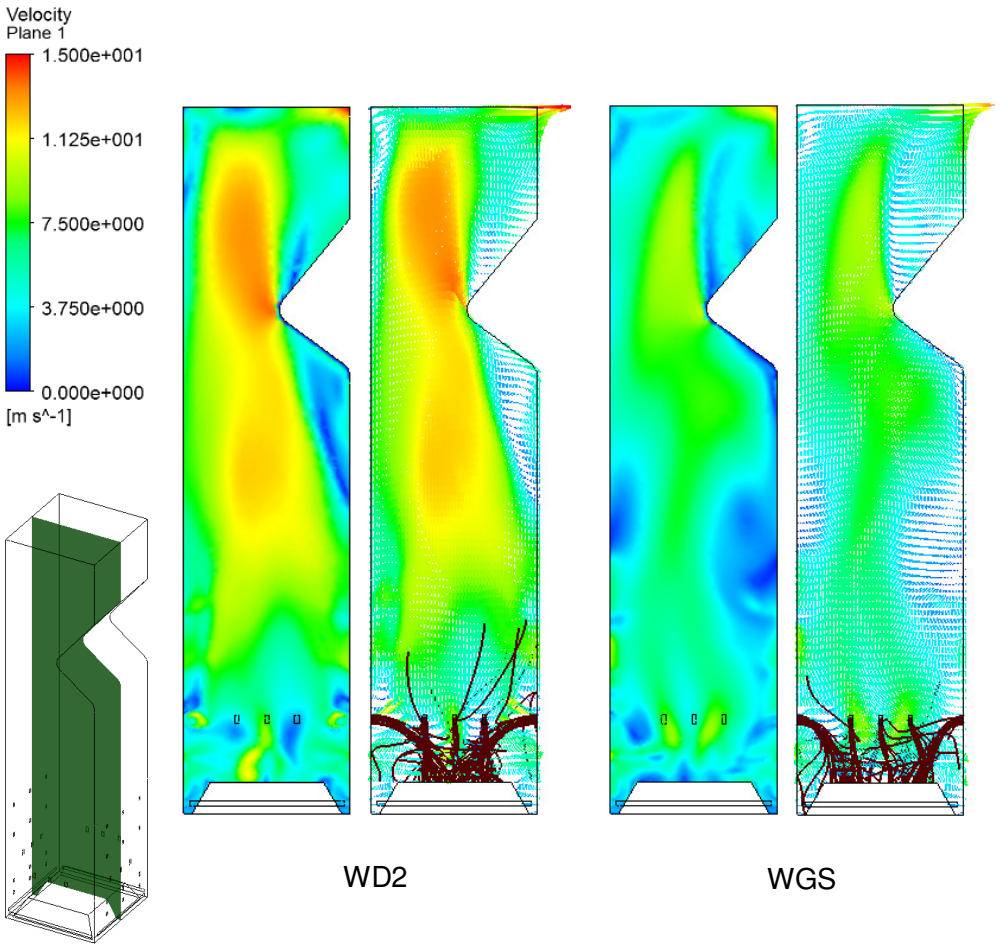

Figura 5.21: Campos vetoriais, perfis de velocidade verticais e trajetórias representativas de gota para simulações de queima de licor preto na caldeira de recuperação utilizando os mecanismos de combustão homogênea *Air Methane* a) WD2 e b) WGS.

Ambos escoamentos apresentados na Figura 5.21 apresentam caminhos preferenciais ascendentes na região central da caldeira. Como o perfil de velocidades obtido pelo mecanismo *Air Methane* WD2 apresenta maiores valores, um número maior de trajetórias é carregado para cima se comparado à quantidade de trajetórias que apresentam o mesmo comportamento para o caso simulado com o mecanismo *Air Methane* WGS. O escoamento do primeiro caso mostrado na Figura 5.21 apresenta uma zona morta de velocidade abaixo e outra logo após ao nariz da caldeira. O escoamento resultante do mecanismo WGS também apresenta uma zona morta logo após o nariz da caldeira e duas zonas

de recirculação acima do nível de ar terciário próximas às paredes frontal e traseira da caldeira. As zonas acima do ar terciário intensificam a presença de caminhos preferenciais ascendentes, indesejados para a operação da caldeira de recuperação.

A Figura 5.22 apresenta uma comparação dos perfis verticais de temperatura e de intensidade de radiação representada pelo Metodo das Transferências Discretas para os dois mecanismos de combustão homogênea estudados.

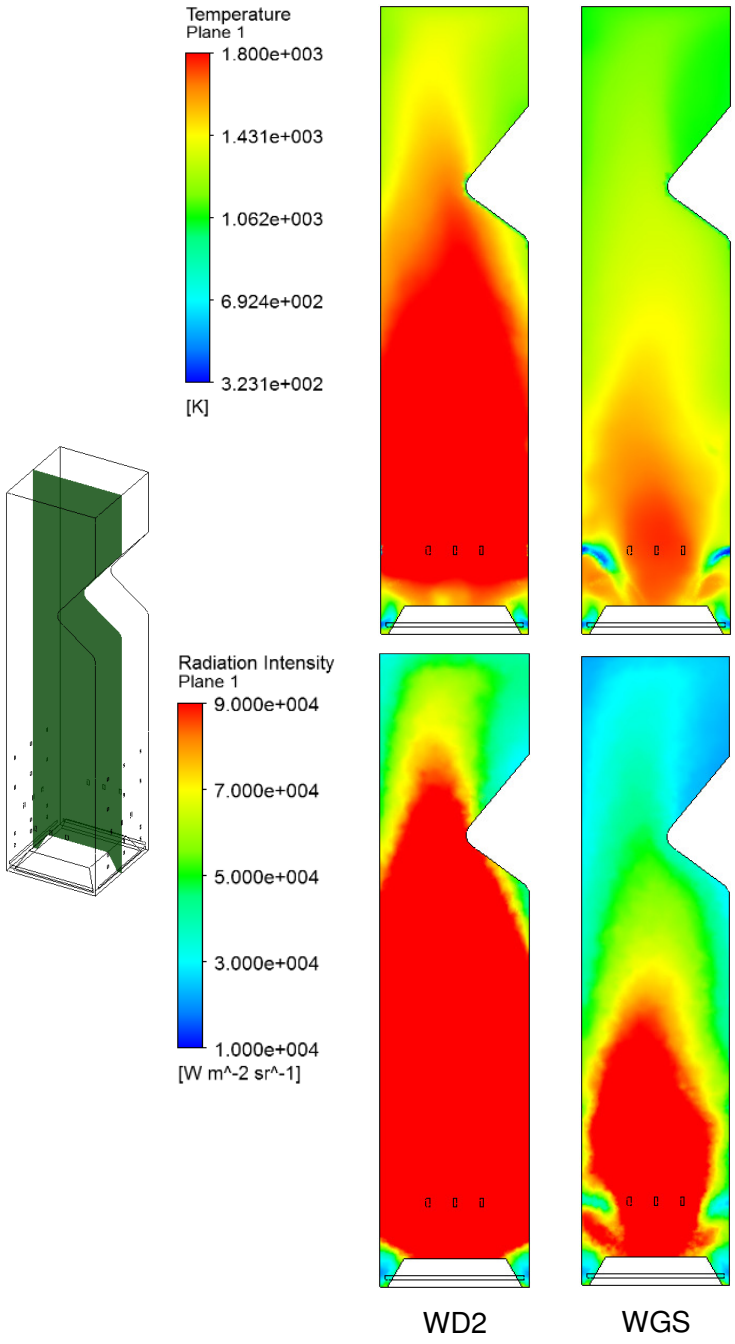

Figura 5.22: Perfis de verticais de temperatura e intensidade de radiação para simulações de queima de licor preto na caldeira de recuperação utilizando os mecanismos de combustão homogênea *Air Methane* a) WD2 e b) WGS.

Como pode ser observado, os perfis de temperatura e intensidade de radiação para os resultados dos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS apresentaram valores discrepantes, tornando sua comparação inviável para as faixas de escala

escolhidas para a Figura 5.22. De fato, a consideração da combustão homogênea pelo mecanismo *Air Methane* WD2 apresentou temperaturas muito superiores ao ao esperado para uma caldeira de recuperação. A Tabela 5.4 é uma extensão da Tabela 5.1 em que os valores de temperatura máxima para cada mecanismo testado são apresentados em casos com e sem combustão heterogênea do licor preto.

Tabela 5.4: Temperaturas máximas obtidas nos casos simulados considerando a combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS sem e com combustão heterogênea das gotas de licor preto.

Mecanismo	Temperatura máxima	
	Comb. homogênea	Comb. heterogênea
Air Methane WD1	1878 K	-
Air Methane WD2	1900 K	4360 K
Air Methane WGS	1613 K	1767 K

Os dados presentes na Tabela 5.4 são suficientes para descartar o mecanismo *Air Methane* WD2 para a representação da combustão heterogênea no interior da caldeira. De acordo com **Siegel e Howell (1992)**, sob temperaturas elevadas (acima de 1000 K) a radiação é o mecanismo de transferência térmica dominante e sua importância cresce à medida que a temperatura aumenta, fenômeno que justifica o comportamento dos perfis de temperatura e intensidade de radiação presentes na Figura 5.22 (a). Já os perfis encontrados na Figura 5.22 (b) e o valor de temperatura máxima para o mecanismo *Air Methane* WGS com combustão heterogênea do licor se mostram coerentes com a operação da caldeira, com o design do equipamento e com as avaliações de escolha para cada sub modelo durante a construção do modelo abrangente. Portanto, tal análise baseada nos resultados das Figuras 5.21 e 5.22 e da Tabela 5.4 justificam a escolha do mecanismo *Air Methane* WGS para a combustão dos voláteis liberados pelo licor preto. No entanto, a simulação da combustão heterogênea do licor utilizando o mecanismo *Air Methane* WD2 podem ser utilizados com a finalidade de auxiliar na discussão e avaliação via comparação com o resultados obtidos pelo mecanismo WGS.

A Tabela 5.5 ilustra os valores calculados para excesso de ar em todos os casos simulados considerando a combustão homogênea dos voláteis e heterogênea do heterogênea do licor preto.

Tabela 5.5: Valores de excesso de ar calculados para os casos simulados considerando a combustão homogênea representada pelos mecanismos *Air Methane* WD1, WD2 e WGS sem e com combustão heterogênea das gotas de licor preto.

Mecanismo	Excesso de ar [%]	
	Comb. homogênea	Comb. heterogênea
Air Methane WD1	3,1	-
Air Methane WD2	41,8	13,7
Air Methane WGS	41,8	13,7

É possível observar que o excesso de ar para as simulações com queima heterogênea apresentaram valores coerentes com os defindos para a operção de uma caldeira de recuperação. Os valores calculados para a queima homogênea com os mecanismos WD2 e WGS ilustram a importância da queima do carbonizado no consumo de O_2. O baixo excesso de ar apresentado pelo mecanismo WD1 em combustão homogênea pode ser explicado pelo fato de que todo o combustível gasoso presente na análise química dos gases voláteis (CH_4 + CO) foram considerados unicamente CH_4, pois não existe a espécie CO nesse mecanismo. Além disso, os coeficientes estequimétricos do O_2 na reação principal para os outros mecanismos (ν_{O2} = 1,5 para WD2 e ν_{O2} = 0,5 para WGS) são menores que o do mecanismo WD1 (ν_{O2} = 2).

As Figuras 5.23 e 5.24 ilustram perfis verticais de CH_4, CO, O_2, CO_2, H_2O e H_2 obtidos para a queima de licor preto na caldeira simulada considerando a combustão homogênea representada pelo mecanismo *Air Methane* WGS.

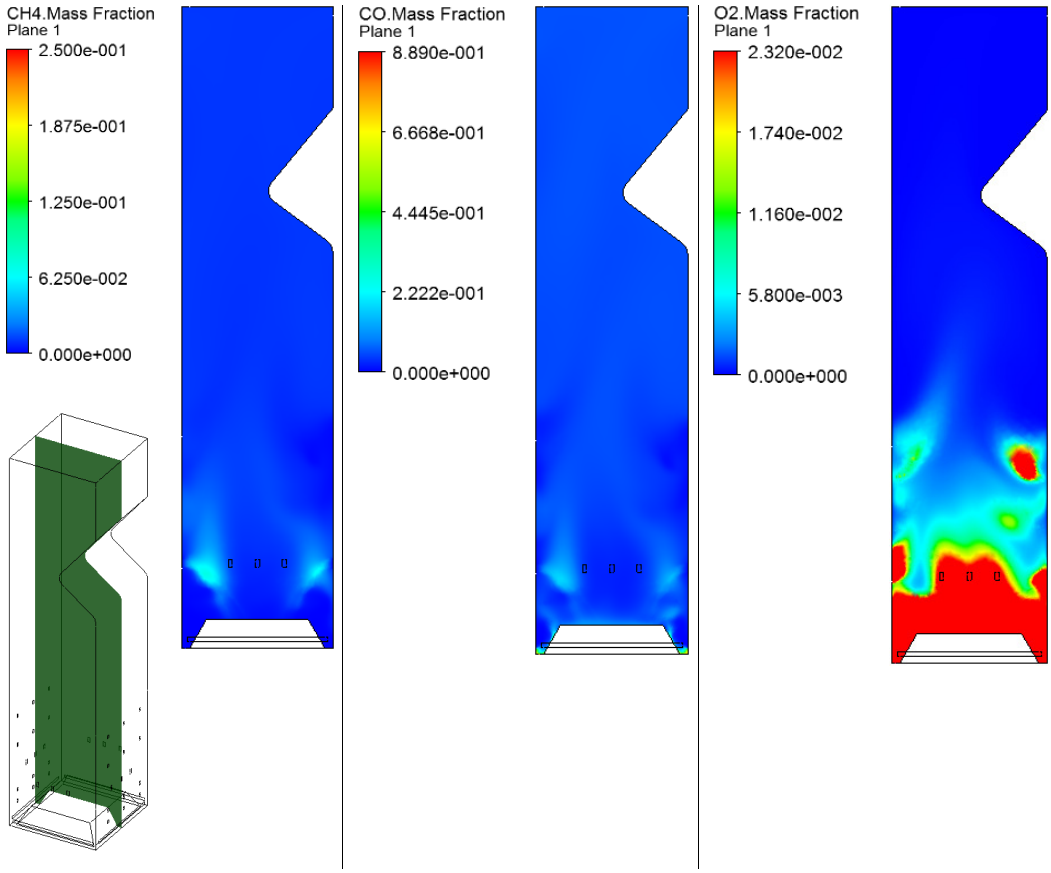

Figura 5.23: Perfis verticais de fração mássica de a) CH_4, b) CO e c) O_2 para simulação de combustão heterogênea de licor preto na caldeira de recuperação.

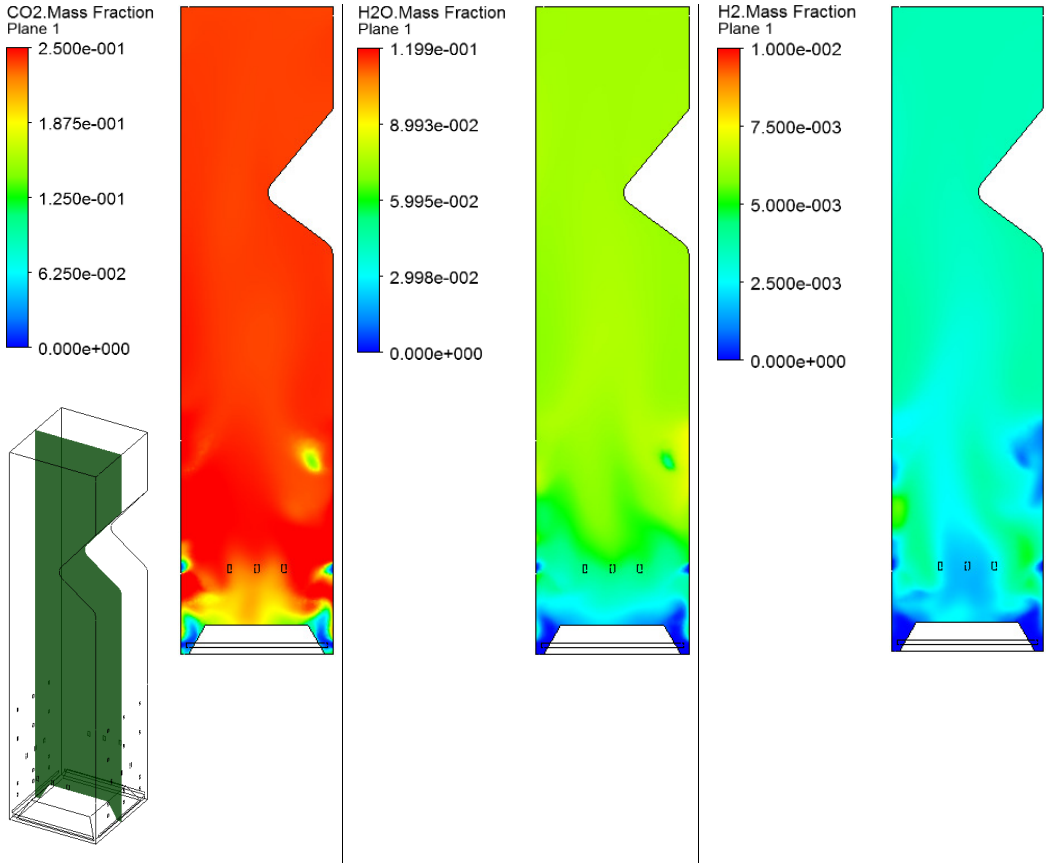

Figura 5.24: Perfis verticais de fração mássica de a) CO_2, b) H_2O e c) H_2 para simulação de combustão heterogênea de licor preto na caldeira de recuperação.

O consumo imediato de CH_4 e CO e a produção de CO_2 ilustram muito bem a sua forte dependencia das taxas de mistura do escoamento, evidenciando a principal característica do modelo de combustão EDM. Já os perfis de H_2O e H_2 refletem as particularidades do mecanismo Air Methane WGS e demonstram as influências resultantes da reação reversível CO *Water Shift*. Os maiores valores teores de O_2 em seu perfil estão concentrados abaixo do nível dos injetores, demonstrando que o consumo de O_2 é fortemente dependente da liberação volatilização do licor. Portanto, o consumo de O_2 é limitado às trajetórias de licor, concentradas abaixo do nível dos injetores. Sendo assim, de acordo com a Figura 5.23 (c), é possível concluir que a oxidação direta do carbonizado não consome uma quantidade de O_2 tão significante quanto a queima dos voláteis em fase contínua.

As Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 apresentam 90 trajetórias representativas de gotas de licor coloridas com frações mássicas de licor cru, carbonizado e cinzas, respectivamente, para simulações considerando a queima homogênea dos voláteis pelos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS. Na superfície do leito é representada a fração volumétrica das partículas de licor no intuito de auxiliar qualitativamente na estimativa das posições onde e mais comum caírem trajetórias de licor.

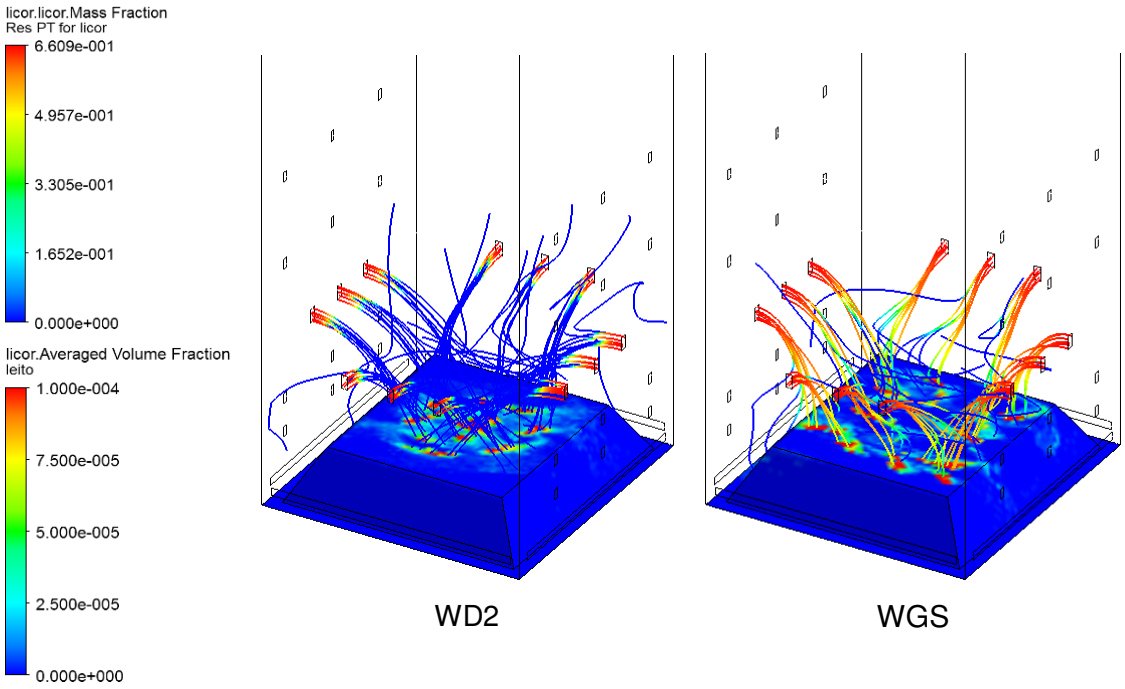

Figura 5.25: Trajetórias para 90 partículas representativas coloridas com a fração mássica de licor cru e superfície do leito carbonizado colorida com a fração volumétrica média de licor para simulações de queima heterogênea do licor com a combustão homogênea dos voláteis representada pelos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS.

As etapas de secagem e volatilização do licor são governadas pela temperatura da fase contínua ao redor de cada gota sendo representadas pela expressão de Arrhenius. Sendo assim, o rápido decaimento da fração mássica de licor nas trajetórias apresentadas da Figura 5.25 (a) são justificadas pela temperatura elevada nessa região da fornalha obtida pelo mecanismo *Air Methane* WD2, já ilustrada na Figura 5.22 (a). Como as temperaturas obtidas pelo mecanismo *Air*

Methane WGS são moderadas, a secagem e a volatilização levam mais tempo e o decaimento do valor da fração mássica de licor é mais suave. É possível observar que algumas trajetórias de gota da Figura 5.25 (b) sofreram maior influência do escoamento através da mudança de seu percurso, evidenciando arraste dessas partículas. Nessas trajetórias o decaimento da fração mássica de licor é mais rápido. Ambos arraste de particulados e consumo rápido do material *licor* são características de partículas pequenas.

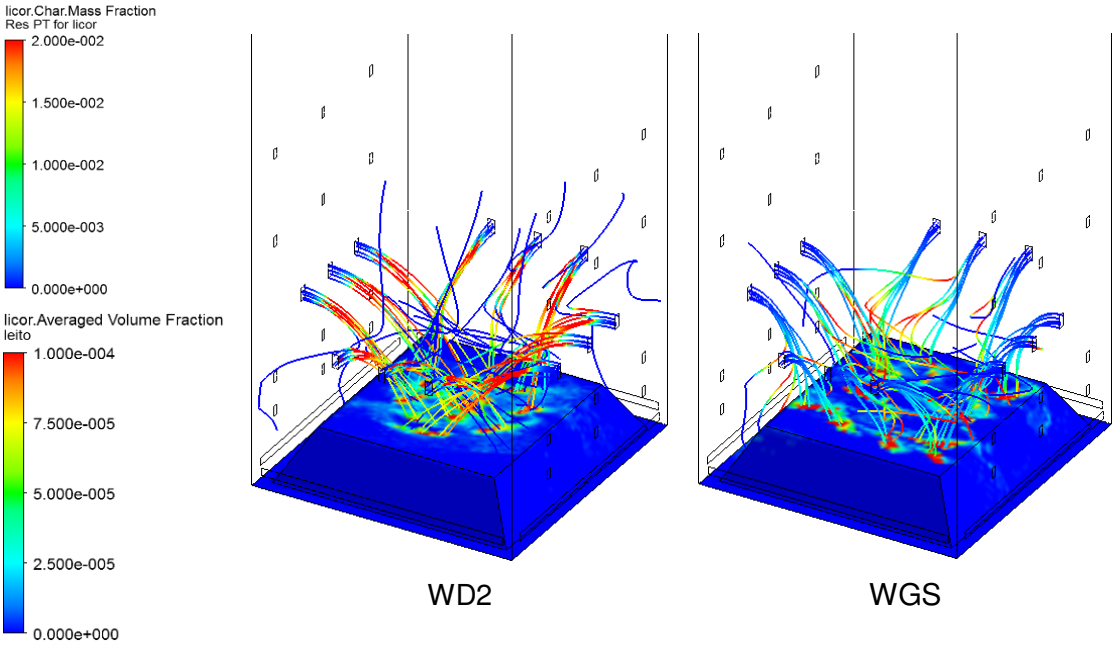

Figura 5.26: Trajetórias para 90 partículas representativas coloridas com a fração mássica de carbonizado e superfície do leito carbonizado colorida com a fração volumétrica média de licor para simulações de queima heterogênea do licor com a combustão homogênea dos voláteis representada pelos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS.

Da mesma forma que o licor foi rapidamente convertido a carbonizado devido à temperatura elevada produzida pelo mecanismo *Air Methane* WD2, o carbonizado também é rapidamente consumido na Figura 5.26 (a). As trajetórias que chegam à superfície do leito carbonizado já se encontram com baixos teores de carbonizado para esse caso. Já na Figura 5.26 (b) em que a combustão homogênea é representada pelo mecanismo *Air Methane* WGS, a maioria das trajetórias chega ao leito na condição de carbonizado com a etapa de

volatilização ainda incompleta, assim como ocorre na operação da caldeira e como descrito em **Adams *et al.* (1997)**, pois a camada ativa do leito é composta por material carbonizado ainda sofrendo as reações de oxi-redução dos compostos de sódio e potássio.

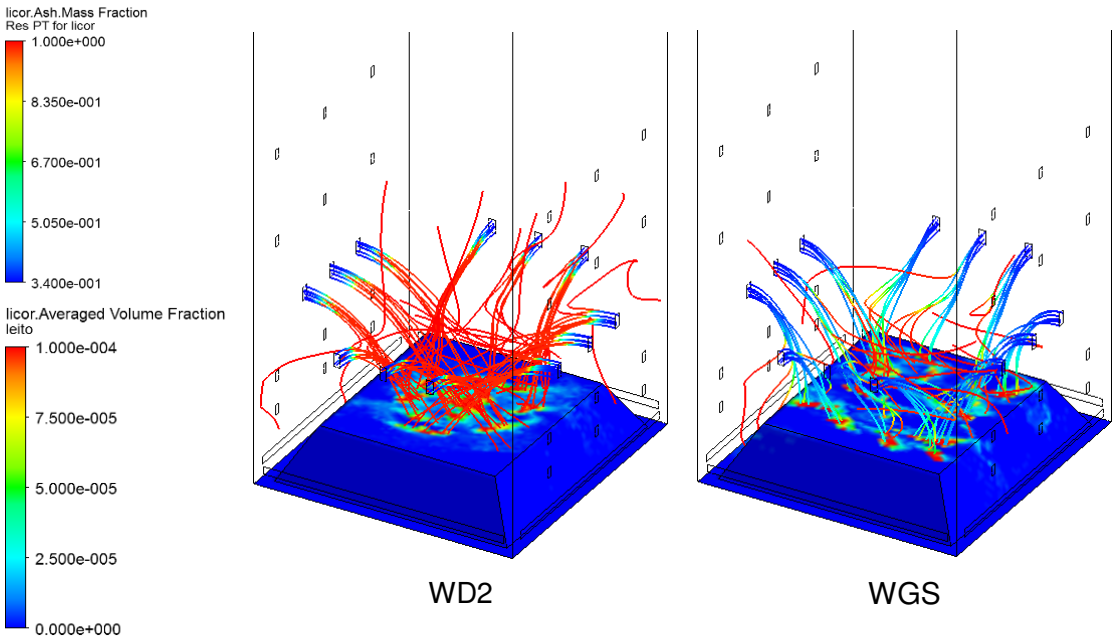

Figura 5.27: Trajetórias para 90 partículas representativas coloridas com a fração mássica de cinzas e superfície do leito carbonizado colorida com a fração volumétrica média de licor para simulações de queima heterogênea do licor com a combustão homogênea dos voláteis representada pelos mecanismos *Air Methane* WD2 e WGS.

É possível observar que as partículas simuladas com a combustão homogênea representada pelo mecanismo *Air Methane* WD2 são convertidas rapidamente a cinzas. Se isso fosse possível, o leito carbonizado não teria camada ativa e, portanto, esse mecanismo deve ser descartado na construção do modelo abrangente para a caldeira de recuperação química. No caso simulado com o mecanismo *Air Methane* WGS, as únicas partículas convertidas a cinzas são as partículas arrastadas pelo escoamento por serem menores e, portanto, favoráveis a passarem mais rapidamente por todas as etapas da combustão homogênea. As partículas maiores e de tamanho médio caem no topo plano do leito, de forma mais espalhada do que a obtida pelo mecanismo WD2 e sem que

a maioria das partículas tenha se tornado cinzas, evidenciando que a inserção de licor alimenta o leito com material rico em carbonizado do licor.

É possível observar nas Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 que há mais trajetórias de partículas sofrendo arraste pelo escoamento nos resultados do mecanismo *Air Methane* WD2 do que nos calculados pelo WGS. Como no primeiro mecanismo as partículas são rapidamente convertidas a cinzas e a densidade desse material (ρ_{cinzas} = 1000 kg/m^3) é inferior à densidade do carbonizado e das gotas de licor (ρ_{char} = 2000 kg/m^3 e ρ_{licor} = 1506,27 kg/m^3), essas tendem a sofrer mais arraste. Também pode ser visto que os locais na superfície do leito em que as partículas caem são mais concentrados no meio para os resultados do mecanismo *Air Methane* WD2 e são mais espalhados nos resultados do segundo mecanismo. O espalhamento das gotas de licor é um fenômeno desejado, pois evita o acúmulo de material e aumenta quantidade de locais em que o carbonizado do licor interage com a superfície da camada ativa do leito, o que favorece a eficiência de redução dos compostos de sódio e potássio.

5.6. O modelo abrangente

Escolhidos os submodelos e estratégias de representação para cada processo envolvido na combustão do licor preto na caldeira de recuperação, o modelo abrangente construído é composto por:

- Turbulência: Modelo de Transporte das Tensões de Cisalhamento, SST (Menter k-ω);
- Combustão: Modelo de Dissipação das Escalas Turbilhonares, EDM;
- Reações de combustão homogênea: Mecanismo Air Methane WGS;
- Radiação: Método da Transferências Discretas, DTM;
- Acoplamento Bifásico: 2 vias;
- Arraste de particulados: Modelo Ishii-Zuber.

As Figuras 5.28, 5.29 e 5.30 apresentam renderizações volumétricas de CH_4, O_2, CO, CO_2 H_2O, H_2 e temperatura com 90 trajetórias representativas das gotas de licor para o modelo abrangente desenvolvido.

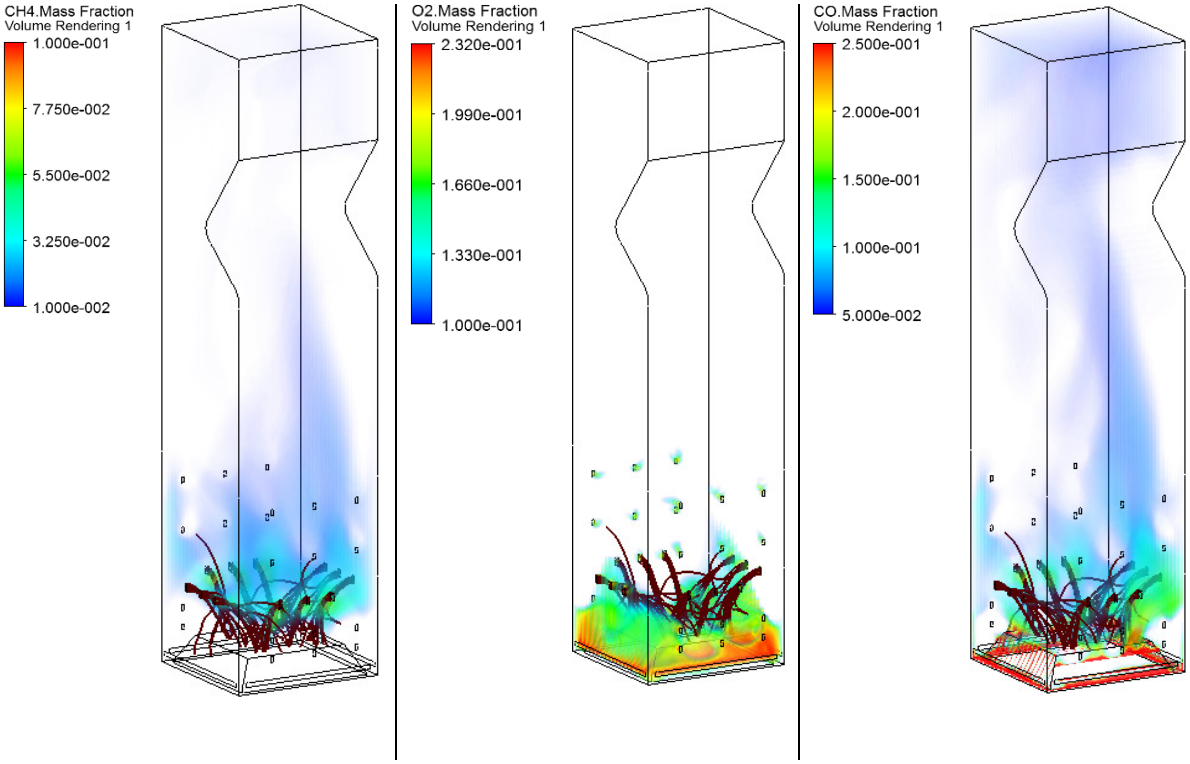

Figura 5.28: Renderizações volumétricas de a) CH_4, b) O_2 e c) CO com 90 trajetórias representativas de licor da simulação de queima heterogênea do licor preto na caldeira de recuperação.

A Figura 2.28 apresenta renderizações volumétricas para 3 das 4 espécies presentes na reação de combustão de CH_4 a CO e H_2O. As regiões limitadas em que cada uma das espécies são encontradas e suas respectivas frações mássicas ilustram bem a principal característica do modelo de combustão EDM, reações instantâneas desde que tenha mistura suficiente e disponibilidade dos reagentes. Como o CH_4 é uma espécie volátil, sua ocorrência fica restrita acima das trajetórias de licor com rápido decaimento de sua fração mássica. É possível observar alto teor de O_2 apenas abaixo do nível de ar secundário, devido à sua proximidade com o ar primário, suas respectivas vazões altas e ao seu baixo consumo por combustão do CO liberado pela camada ativa do leito carbonizado. Como as partículas de licor liberam CH_4 e CO, ambas espécies que consomem

O_2, suas trajetórias funcionam como limite para a região rica em O_2. A espécie CO é liberada pela superfície do leito carbonizado e pelas trajetórias de licor. Pode-se observar que o CO liberado pelo leito é rapidamente consumido, pois é liberada uma quantidade pequena (192,9 mol/s CO liberados no leito para 2265,6 mol/s O_2 fornecidos pelos ares primário e secundário). Já acima das trajetórias de licor, o comportamento de CO é influenciado pelo equilíbrio químico estabelecido pela reação reversível CO *Water Shift*.

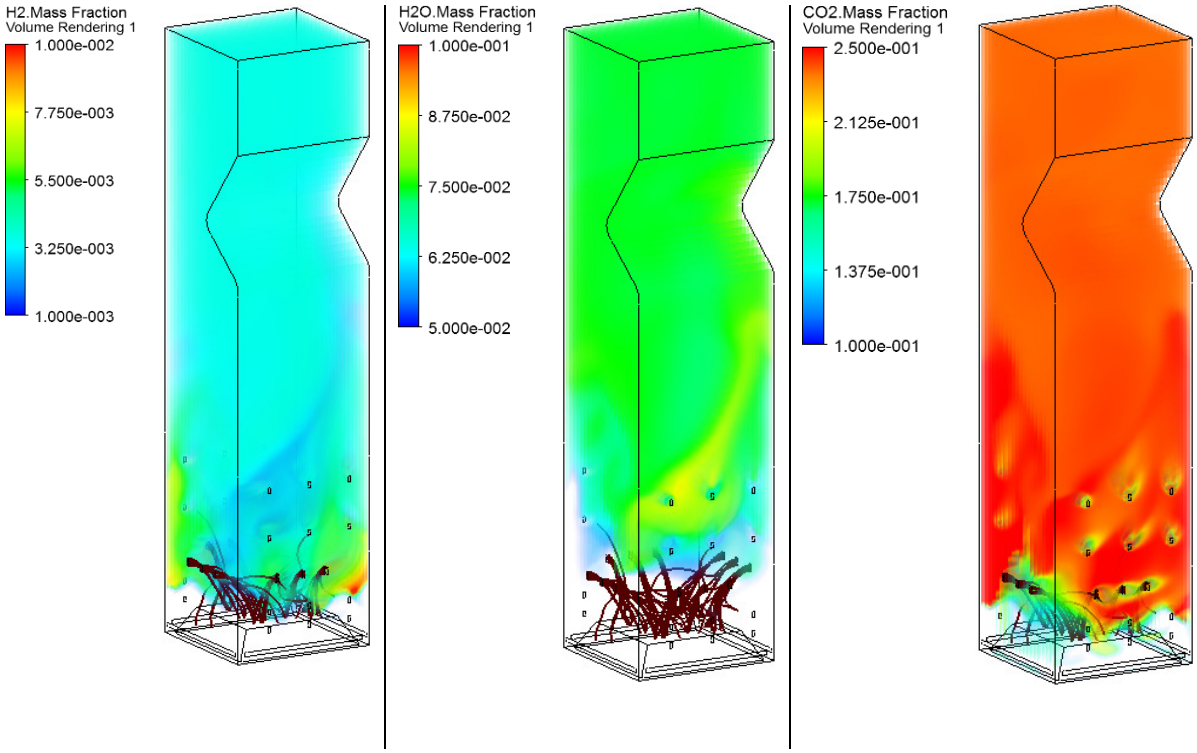

Figura 5.29: Renderizações volumétricas de a) H_2, b) H_2O e c) CO_2 com 90 trajetórias representativas de licor da simulação de queima heterogênea do licor preto na caldeira de recuperação.

Mesmo com a consideração da reação de formação de H_2O a partir de H_2 e O_2, os teores de H_2 e H_2O se mantém relativamente constantes na caldeira acima do nível superior de ar terciário porque tais espécies estão em lados opostos na reação reversível CO *Water Shift*. O teor de CO_2 é mais elevado entre o nível de injeção do licor e uma altura intermediária na região superior da fornalha. Acima dessa região, é estabilizado num valor menor. Pode-se observar na Figura 5.29

(b) e (c) que, qualitativamente, as regiões de fração mássica constantes para H_2O e CO_2 são simulares.

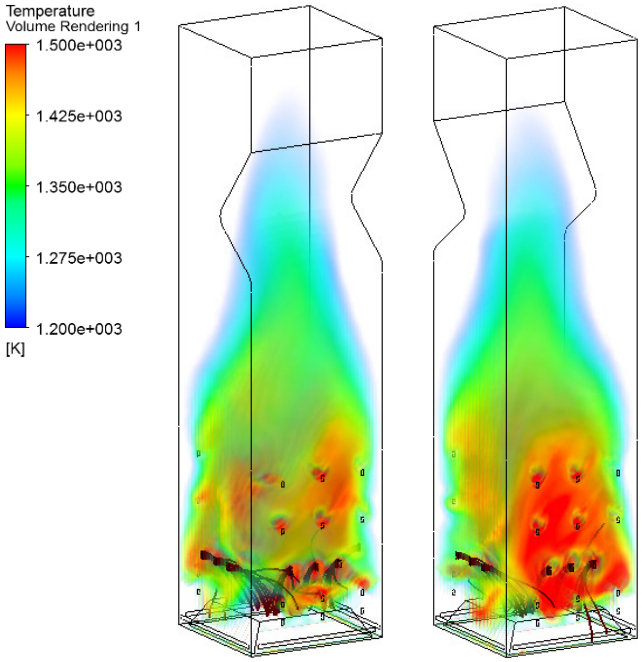

Figura 5.30: Vistas das paredes a) direita e traseira e b) esquerda e frontal de renderizações volumétricas de temperatura com 90 trajetórias representativas de licor da simulação de queima heterogênea do licor preto na caldeira de recuperação.

A faixa de valores representados nas renderizações volumétricas de temperatura da Figura 5.30 foram escolhidos com o intuito de auxiliar na discussão dos resultados do modelo abrangente construído. É possível observar que o modelo apresentou um perfil térmico não simétrico, pois são encontradas temperaturas mais elevadas próximas à parede frontal, no entanto, essa distribuição não deve prejudicar a operação da caldeira, pois as temperaturas mais elevadas se encontram entre os níveis de inserção do licor e entrada superior do ar terciário. Sendo assim é possível afirmar que, no presente modelo, as condições simuladas são adequadas para uma queima eficiente do licor preto na região inferior da fornalha.

O modelo abrangente construído no presente trabalho forneceu resultados coerentes com comportamentos apresentados, estudados, simulados e esperados presentes na literatura (**Blasiak *et al.*, 1997**; **Wessel *et al.*, 1997**; **Blue *et al.*, 2000**, **Wessel *et al.*, 2007**). Os valores e as respectivas localidades da distribuição de temperaturas também se mostraram coerentes com o comportamento esperado para a combustão de licor preto em caldeiras de recuperação química.

6. CONCLUSÕES

Na literatura de caldeiras de recuperação química, apesar de discussões muito iniciais, não se verificou ainda uma publicação com abordagem clara de "*comprehensive model*". Portanto, a contribuição do presente trabalho é essa abordagem abrangente, ainda que inédita na caldeira de recuperação química. No entanto, essa contribuição necessita de uma discussão mais detalhada de seus vários aspectos, portanto o presente texto teve como principal escopo estas análises.

Além de métodos numéricos ou de teoria de escoamentos turbulentos, o estado da arte de modelagem, em termos de aplicação, apresenta os seguintes desafios:

- Colocar toda modelagem em estrutura de abordagem "*comprehensive*";
- Avançar em modelagem multifísica e,
- Estender a modelagem com conexão multiescala.

Efetuando esse último aspecto, o presente trabalho ainda faz uma breve incursão em aspectos multifísicos. Portanto fica desde já como futura contribuição melhorar os aspectos multifísicos e multiescala de CFD de caldeiras de recuperação.

Os resultados obtidos da simulação da caldeira de recuperação de licor preto se mostram coerentes com o comportamento presente na literatura e com os objetivos do projeto do equipamento para o caso estudado. Cada fenômeno considerado no modelo e suas respectivas representação e influências foram discutidos e testados em simulação. A seguir são enumeradas as conclusões referentes a cada etapa da construção do modelo abrangente.

Escoamento isotérmico

Ao comparar os resultados para as simulações do escoamento isotérmico sob regime laminar e regime turbulento foi possível averiguar que a dissipação da energia cinética turbulenta, presente nos modelos RANS utilizados, favorece a

estabilidade do escoamento e suaviza o campo de velocidades no interior da caldeira simulada. Como o conhecimento físico e matemático da transição dos regimes laminar e turbulento ainda se encontra em aberto para geometrias complexas como a caldeira de recuperação, não há um modelo que descreva adequadamente a simulação de um escoamento laminar com condições de contorno de um regime turbulento. Portanto é esperado um resultado que aponte tendências à instabilidade, condição de transição iminente.

O modelo de turbulência RANS de transporte das tensões de cisalhamento foi escolhido para representar a turbulência do escoamento dos gases de combustão no presente modelo. O modelo SST permite simular o escoamento longe das paredes tão bem quanto o modelo k-ε padrão (de acordo com a comparação previamente realizada) e, assim como o modelo k-ω, não precisa do uso de funções de parede nas próximidades das paredes, o que favorece a representação a camada limite térmica.

Inserção das partículas

Apesar da inserção das partículas promover um aumento da uniformidade e simetria do perfil de velocidades no escoamento, as trajetórias de suas partículas não são simétricas, o que evidencia a troca de quantidade de movimento em via dupla entre as fases contínua e particulada. No presente modelo, a inserção de partículas também favorece a concentração do maior grau de mistura dos gases de combustão abaixo do superior de ar terciário, coerente com a intenção de design do equipamento simulado.

Combustão homogênea

O aumento da temperatura dos gases devido à combustão dos voláteis promove expansão volumétrica da mistura dos gases de combustão, efeito evidenciado no aumento das velocidades no interior da fornalha. Isso não só aumenta as velocidades em todo o domínio como também evidencia a tendência à formação de caminhos preferenciais ascendentes em toda fornalha simulada no presente modelo.

O modelo EDM pode ser considerado adequado para representar a queima homogênea dos voláteis, pois, de acordo com as condições de contorno consideradas no presente modelo, a caldeira opera com oxigênio em excesso e temperaturas altas o suficiente para que sua queima seja governada pelo tempo característico das estruturas turbilhonares. Os mecanismos testados apresentaram temperaturas máximas próximas e coerentes com suas respectivas particularidades. De acordo com os resultados obtidos nas simulações, mesmo que a presença de CO como subproduto e combustível nos mecanismos *Air Methane WD2* e *WGS* exerça influência significativa no perfil térmico da caldeira, a influência da reação reversa *CO Water Shift* é ainda maior, promovendo um perfil térmico mais suave, uniforme e com temperaturas menores.

Radiação

Comparando os perfis térmicos das simulações com e sem radiação da combustão homogênea dos gases de combustão, é possível observar que a radiação favorece a distribuição de energia no interior de todo o domínio, pois se trata de mais um mecanismo de transferência térmica. Na ausência de radiação, os resultados apresentaram maiores gradientes de energia nas proximidades das paredes evidenciando que o sistema sem radiação intensifica a troca de energia pela condução na camada limite térmica no presente modelo.

Dentre as metodologias para representar a radiação, a aproximação P_1 e o método das transferências discretas (DTM) podem ser considerados adequados ao modelo do presente trabalho. Apesar da aproximação P_1 não fornecer nenhuma equação adicional ao modelo para ser calculada iterativamente, o método DTM representa melhor a aleatoriedade da troca térmica por radiação, mesmo considerando espalhamento isotrópico da intensidade de radiação. Sendo assim o método das transferências discretas foi escolhido para ser o modelo de combustão do modelo abrangente da caldeira de recuperação de licor preto.

Combustão heterogênea

Comparando os resultados das simulações para os mecanismos *Air Methane WD2* e *WGS* foi possível observar que a discrepância entre os respectivos perfis térmicos e temperaturas máximas evidenciam a importância de considerar a reação reversível *CO Water Shift* no modelo desenvolvido. A representação da combustão homogênea com o mecanismo *Air Methane WGS* apresenta um perfil térmico coerente com o projeto da caldeira de recuperação simulada e trajetórias das gotas de licor com formação de carbonizado (*char*) próximo ao leito e de cinzas nas trajetórias das partículas mais leves arrastadas pelo escoamento ascendente.

A visualização do perfil térmico e da fração mássica de carbonizado (*char*) representada em escala de cores nas trajetórias das gotas de licor em conjunto com a comparação dos valores de temperatura máxima se mostraram muito úteis na escolha do mecanismo de combustão e definição do modelo compreensivo final do presente trabalho.

Modelo Abrangente

Sendo assim o modelo abrangente construído para o presente trabalho é composto basicamente pelos seguintes módulo ou sub modelos:

- Turbulência: Modelo de Transporte das Tensões de Cisalhamento, SST (Menter k-ω)
- Combustão: Modelo de Dissipação das Escalas Turbilhonares, EDM
- Reações de combustão: Mecanismo Air Methane WGS
- Radiação: Método da Transferências Discretas, DTM
- Acoplamento Bifásico: 2 vias
- Arraste de particulados: Modelo Ishii-Zuber

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdullah, Z.; Salcudean, M.; Nowak, P.; Xiao, Z.; Savage, M. C.; Markovic, C.; Uloth, V. C.; Torn, P. H. Initial validation of a mathematical model of cold flow in a recovery boiler – *TAPPI Journal* vol. 77, nº 5, p. 149-157, 1994.

Adams, T. N.; Frederick, W. J.; Grace, T. M; Hupa, M. Lisa K.; Jones, A. K.; Tran, H. *Kraft recovery boilers*. TAPPI Press, New York, 1997.

Almeida, G. M. *Detecção de situações anormais em caldeiras de recuperação química* – Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química da USP, São Paulo, 2006.

Al-Redhwan, S. A.; Crittenden, B. D.; Lababidi, H. M .S. Wastewater minimization under uncertain operational conditions. *Chemical Engineering Science* 29 (5) 1009-1021 2005.

Ansys CFX 12.1 Reference Guide, 2009.

Belosevic, S.; Sijercic, M.; Oka, S.; Tucakovic, D. Three-dimensional modeling of utility boiler pulverized coal tangentially fired furnace. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, n° 49, pp. 3371-3378, 2006.

Belosevic, S.; Sijercic, M.; Tucakovic, D.; Crnomarkovic, N. A numerical study of a utility boiler tangentially-fired under different operating conditions. *Fuel*, n° 87, pp. 3331-3338, 2008.

Bergroth, N.; Mueller, C.; Huppa, M. CFD based modelling of recovery boiler char beds, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004

Bergroth, N.; Engblom, M.; Mueller, C.; Hupa, M. CFD – based modeling of Kraft char beds – part 1: char bed burning model, *TAPPI Journal*, vol. 93 nº 2 p. 6-13, 2010.

Blackwell, B. Validity of physical flow modeling o Kraft recovery boilers. *TAPPI Journal*, vol. 75 nº 9, p. 122-128, 1992.

Blasiak, W.; Tao, L.; Vaclavinek, J.; Lidegran, P. Modeling of Kraft Recovery Boilers. *Energy Conversion Management*, vol. 38, nº 10-13 p. 995-1005, 1997.

Blue, J. D.; Wessel. R. A. Advanced combustion and flow modeling: comprehensive model study improves recovery boiler operation. *TAPPI Journal*, vol. 75, nº3, p. 1-13, 2000.

Boyd, R. K.; Kent, J. H. Three-dimensional furnace computer modeling. *Twenty-first symposium (Internacional) on combustion / The combustion Institute*. pp. 265-274, 1986.

Brewster, J. Economic Impact of Modern Kraft Recovery Boilers; *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 9-14, 2007.

Brink, A.; Zabetta, E. C.; Hupa, M.; Saviharju, K. NO_x Chemistry in recovery boilers under staging conditions, *TAPPI International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Brink, A.; Engblom, M.; Hupa, M. Investigation of nitrogen oxide emission formation in a black recovery boiler using CFD combined with a detailed reactor mechanism, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, p. 599-604, 2007.

Brown, C. A.; Grace, T. A.; Lien, S. J.; Clay, D. T. Char bed burning rates – experimental results. *Tappi Journal*, vol. 72, nº 10, pp. 175-181, 1989.

Butler, B. W.; Webb, B. W. Local temperature and wall radiant heat flux measurements in as industrial scale coal fire boiler. *Fuel*, vol. 19, n° 12, pp. 1457-1464, 1991.

Cardoso, M*. Análise da Unidade de Recuperação do Licor preto no Processo "Kraft", Avaliando Alternativas de Processamento* – Tese de Doutorado – Departamento de sistemas químicos da UNICAMP, Campinas, 1998.

Carvalho, M. G.; Farias, T. L. Modelling of heat transfer in radiating and combusting systems. *Trans IchemE*, vol. 76, Part A, pp. 175-184,1998.

Chacón, J.; Sala, J. M.; Blanco, J. M. Investigation on the design and optimization of a low NOx-CO emission burner both experimentally and through computational fluid dynamics (CFD) simulations. *Energy & Fuels*. n° 21, pp. 42-58, 2007.

Chapman, P. J.; Janik, S. G.; Jones A. K. Visualization of the recovery boiler low fields predicted by computational fluid dynamics. *TAPPI Journal*, nº 3, vol. 75, pp. 133-137, 1992.

Chen, Y. M.; Burton, D.; Leontyu., I. Comparison of secondary air system arrangements in a recovery boiler using CFD modeling techniques, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2010.

Connolly, T. S.; van Heiningen, A. R. P. Measurement of gas composition inside a recovery boiler char bed, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Costa, G. A. A. *Desenvolvimento de uma metodologia para análise de transferência de calor de uma unidade de evaporação de licor preto* – Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química da UFMG, Belo Horizonte 2005.

Crowe, C. T. Multiphase Flow Handbook. CRC Press, *Taylor & Francis Group*, United States of America, 2006.

Demirbas, A. Pyrolysis and steam gasification processes of black liquor. *Energy Conversion and Management*, n° 43, pp. 877-884, 2002.

Diéz, L. I.; Cortéz, C.; Campo, A. Modelling of pulverized coal boilers: review and validation of on-line simulation techniques. *Applied Thermal Engineering*. n° 25, pp. 156-1533, 2004.

Durst, F.; Milojevic, D.; Schönung, B. Eulerian and lagragian predictions of particulate two-phase flows: a numerical study. *Applied Mathematical Modelling*. vol. 8, pp.101-115, 1984.

Eaton, A. M.; Smoot, L. D.; Hill, S. C.; Eatough, C. N. Components, formulations, solutions, evaluations and application of comprehensive combustion models. *Progress in Energy and Combustion Science*. vol. 25, n° 25, pp. 387-436, 1999.

Emami, B.; Bussmann, M.; Tran, H. Advanced CFD simulations of sootblower jets, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2010.

Engblom, M.; Mueller, C.; Brink, A.; Hupa, M.; Jones, A. Toward predicting the char bed shape in Kraft recovery boilers, *TAPPI Journal*, vol. 91, nº 10, pp. 12-16, 2008.

Engblom, M.; Bergroth, N.; Mueller, C.; Jones, A.; Brink, A., Hupa, M. CFD – based modeling of Kraft char beds – part 2: a study on the effects of droplet size and bed shape on bed processes, *TAPPI Journal*, vol. 93 nº 2 pp. 15-20, 2010.

Faeth, G. M.; Mixing, Transport and combustion in sprays. *Progress in Energy and Combustion Science*. nº 13, pp. 293-345. 1987.

Fakhrai, R. *Black liquor combustion in Kraft recovery boilers-Numerical modeling* – Doctoral thesis. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2002.

Fan, J.; Qian, L.; Ma, Y.; Sun, P.; Cen, K. Coputaional modeling of pulverized coal combustion in tangencially fired furnaces. *Chemical Engineering Journal*. nº 81, pp. 261-269, 2001.

Fan, Y.; Yuan, J.; Salcudean, M. Char bed modeling in Kraft recovery boilers, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, p. 413-418, 2007.

Faravelli, T.; Bua, L.; Frassoldati, A.; Antifora, A.; Tognotti, L.; Ranzi, E. A new procedure for predicting NOx emissions from furnaces. *Computers and Chemical Engineering*. n° 25, pp. 613-618, 2001.

Feldheim, V.; Lybaert, P. Solution of radiative heat transfer problems with the discrete transfer applied to triangular meshes. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. n° 168, pp. 179-190, 2004.

Ferreira, D. J. O. *Análise do escoamento de gases em uma caldeira de recuperação química via fluidodinâmica computacional – Dissertação de mestrado* – Departamento de Engenharia Química da UFMG, Belo Horizonte 2007.

Ferreira, D. J. O.; Cardoso, M.; Park, S. W. Gas flow analysis in a Kraft recovery boiler. *Fuel*, vol 91, pp. 789-798, 2010.

Ferziger, J. H.; Perić, M. *Computational Methods for Fluid Dynamics – Springer 3rd edition* – Stanford University, 2002.

Fontes, P.; Costa, M.; Azevedo, J. L. T. Measurements in and modeling of a black liquor recovery boiler, *Combustion Science Technology*, nº 180, pp. 494-508, 2008.

Forssén, M.; Kilpinen, P.; Hupa, M. NO_X reduction liquor combustion – reaction mechanisms reveal novel operational strategy options. *Tappi Journal*, vol. 83, nº 6, pp. 1-13, 2000.

Frederick, W. J.; Nopila, T.; Hupa M. Combustion behavior of black liquor at high solids firing. *TAPPI Journal*, vol. 74, nº 12, pp. 163-170, 1991.

Grace, T. M.; Lien, S. J.; Brown, C. A. Char bed burning – laboratory studies. IPST Technical Paper Series, *Institute of Paper Science and Technology*, 1992.

Grace, T. M. A critical review of computer modeling of kraft recovery boilers. *TAPPI Journal*, nº 7, pp. 182-190, 1996.

He, B.; Zhu, L.; Wang, J.; Liu, S.; Liu, B.; Cui, Y.; Wang, L.; Wei, G. Computational fluid dynamics based retrofits to reheater panel overheating on n° 3 boiler of Darang power plant. *Computers and Fluids*. nº 36, pp. 435-444, 2007.

Higgins, D.; Sullivan, G. Stacked air system with one wall primary improves recovery boiler operation, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 449-457, 2007.

Hill, S. C.; Smoot, L. D. A comprehensive three-dimensional model for simulation of combustion systems: PCGC-3. *Energy and Fuels*, n° 7, pp. 874-883, 1993.

Horton, R. R.; Vakkilainen, E. K., Comparison of simulation and field measurements of an operating recovery boiler. *TAPPI Engineering Conference*, p. 1-8, Florida, 1993.

Huang, L.; Li, Z.; Sun, R.; Zhou, J. Numerical study on the effect of the over-fire-air to flow and coal combustion in a 670 t/h wall-fired boiler. *Fuel Processing Technology*. nº 87, pp. 363-371, 2006.

Hupa, M.; Mueller, C.; Eklund, K.; Forssén, M. Influence of liquor-to-liquor differences on recovery furnace processes – a CFD study. *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 1-19, 2004.

Hupa, M. Mueller, C. Bergroth, N. CFD based modeling of recovery boiler char bed. *Proceedings: TAPPI 2004 International Chemical Recovery Conference*, p.. 1-14, 2004.

Ishii, M.; Zuber, N. Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows. *AIChE Journal*. n° 5, vol. 25, pp. 843-854, 1979.

Janka, K.; Ylitalo, M; Rouhola, T.; Kvaerner Pulping Oy, Tampere, Finland. Method and Arrangement for supplying air to recovery boiler. Patent n°: 6006683, December 28th, 1999 - *United States Patent.*

Järvinen, M. P.; Kankkunen, A. P.; Miikkulainen, P. H.; Zevenhoven, R. Combustion and flight characteristics of non-spherical black liquor droplets, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Järvinen, M.; Fogelholm, C. J.; Mueller, C.; Hupa, M. A new comprehensive black liquor droplet combustion model for CFD applications, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 81-85, 2007.

Jokiniemmi, J. K.; Pyykonen, J.; Mikkanen P., Kauppinen, E. I. Modeling fume formation and deposition in Kraft recovery boilers. *TAPPI Journal*, vol. 79, nº 7, pp. 171-181, 1996.

Jones, A. K.; Chapaman, P. J. Computational fluid dynamics combustion modeling – a comparison of secondary air system designs. *TAPPI Journal*, vol. 76, nº 7, pp.195-202, 1993.

Jones, A. K.; Grace, T. M.; Monacelli, T. M. A comparison of computational and experimental methods for determining the gás-flow patterns in the kraft recovery boilers. *TAPPI Journal*, nº 5, May 1989.

Jones, W. P.; Launder, B. E. The Prediction of Laminarization with a Two-Equation Model of Turbulence. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 15, pp. 301-314, 1972.

Jones, W. P.; Lindstedt, R. P. Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion. *Combustion*. vol 73, pp. 233-249, 1988.

Karvinen, R.; Hypty, P.; Siiskonen, P. The effect of dry solids content on recovery boiler furnace behavior. *TAPPI Journal*, vol. 74, nº 12, pp. 171-177, 1991.

Kawaji, M.; Shen, X. H.; Tran, H.; Esaki, S.; Dees C. Prediction of heat transfer in the kraft recovery boiler superheater region. *TAPPI Journal*, vol. 78, nº 10, pp. 214-221,1995.

Ketler, S. P.; Savage, M. C.; Gartshore, I. S. Physical modeling of flows in black liquor recovery boilers. TAPPI Journal, vol. 76, nº 9, pp. 97-106, 1993.

Kontula, M. Impact of furnace dimensions on recovery boiler performance and cost. Master Thesis, *Tampere University of Technology*, 2012.

Kulas, K. A. An overal model of the combustion of a single droplet of Kraft black liquor, PhD Thesis – *Institute of Paper Science and Technology* – IPST, United States, 1990.

Kuo, K. K. Principles of combustion. *John Wiley & Sons*, New York, 1986.

La Fond, J. F.; Verloop, A.; Jansen, J. H. Recovery boiler fireside capacity: An update of theory and practice. *TAPPI Journal*, vol. 76, nº 9, pp. 107-113, 1993.

Levesque, D.; Fard, M. P.; Morrison, S. BLSpray: Understanding the effect of black liquor properties and splash plate nozzle configuration on spray characteristics, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Lien, S. J.; Horton, R. R. A review of recovery boiler model applications. *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 1-16, Toronto, Ontario, 1995.

Macek, A. Research on combustion of black-liquor drops. *Progress in Energy and Combustion Science.* nº 25, pp. 275-304. 1999.

Mackrory, A. J.; Tree, D. R.; Baxter, L. L. Characteristics of black liquor sprays from gas-assisted atomizers in high-temperature environments. *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 75-80, 2007.

Maliska, C. R. Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional. Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, Florianópolis, 2004.

Manickam, M.; Schwarz, M. P.; Perry, J. CFD modelling of waste recovery boiler. *Applied Mathematical Modelling*. n° 22, pp. 823-840, 1998.

Marklund, M.; Gebart, R. Experiments and reactor model predictions in high temperature. black liquor gasification *TAPPI International Chemical Recovery Conference*, pp. 147-154, 2007.

Marklund, M.; Tegman, R.; Gebart, R. CFD modeling of black liquor gasification. Identification of important model parameters. *Fuel*. n° 86, pp. 1918-1926, 2007.

Martins, M. A. Estimativa de erro e adaptatividade para métodos de volumes finitos em malhas triangulares não estruturadas – Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG, Belo Horizonte, 2002.

Mbiock, A.; Weber, R. Radiations in Enclosures - Elliptic Boundary Value Problem. *Springer-Verlag* Berlin Heidelberg, 2000.

McKibben, J. F.; Aidun, C. K. Computational analysis of flows. *TAPPI Journal*, vol. 77, nº 5, 1994.

Mikkulainen, P.; Kankkunen, A.; Jarvinen, M. P. Predicting size from black liquor spray characteristics, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Mikkulainen, P.; Kankkunen, A.; Järvinen, M.; Foegelhom, C. J., Significance of velocity in black liquor spraying. *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 403-406, 2007.

Mikkulainen, P.; Pakarinen, L.; Metsamuuronen, N. Challenges in validating recovery boiler furnace models in practice, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2010.

Modest, M. F. *Radiative Heat Transfer - Second Edition*. Academic Press, 2003.

Moreira, V. S. Simulação numérica em CFD com validação experimental para estudo de condicionamento de ambientes – Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG, Belo Horizonte, 2003.

Mueller, C.; Eklund, K.; Forssén, M.; Hupa, M. Influence of liquor-to-liquor differences on recovery furnace processes – a CFD study, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Ohran, B. J.; Choi, M. M.; Kaer, S.; Baxter, L. L. Comprehensive, three-dimensional CFD model of a reacting char bed. *Proceedings: Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 1-12, 2004.

Olausson, Lars, Gotaverken Energy AB, Goterborg, Sweden. Recovery Boiler and Method of Reducing NO_X Emissions. Patent nº: 5454908, October 3, 1995 – United States Patent.

Pallarés, J.; Arauzo, I.; Díez, L. I. Numerical carbon levels in large pulverized coal utility boilers. *Fuel*. nº 84, pp. 2364-2371, 2005.

Pallarés, J.; Arauzo, I.; Williams, A. Integration of CFD codes and advanced combustion models for quantitative burnout determination. *Fuel*. Article in press, 2007.

Paolielio, F. A.; Alvez, A. C.; Maestri, E.; Felicíssimo Neto, J.; Aspgren, L. P. Guide for recovery boiler inspection. CSBR – Safety Commitee in (Chemical) Recovery Boiler of Brazil. ABTCP, 2002.

Patankar, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing Corporation, Taylor & Francis Group, New York, 1980.

Platfoot, R. A.; Fletcher, C. A. J. Multiple sweep solutions of gas flow in arbitrary ducts. *Computers Fluids*. vol. 22, n° 2/3, pp. 327-339, 1993.

Poinsot, T.; Veynante, D. *Theoretical and numerical combustion - Second Edition*. R. T. Edwards, Inc.Philadelphia, 2005.

Prieto, M. M.; Suárez, I.; Fernández, F. J.; Sánchez, H.; Mateos, M. Theoretical development of a thermal model for the reheater of a power plant boiler. *Applied Thermal Engineering*. nº 27, pp. 619-626, 2007.

Pyykönen, J.; Jokiniemi, J. Modelling alkali chloride superheater deposition and its implications. *Fuel Processing Technology*. n° 80, pp. 225-262, 2003.

Rahimi, M.; Khoshhal, A.; Shariati, M. CFD nodeling of a boiler's tubes rupture. *Applied Thermal Engineering*. vol. 26, pp. 2192-2200, 2006.

Raukola, A.; Haaga, K. Expandable recovery boiler, a novel method for future capacity increase, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Ribeiro, R. N.; Muniz, E. S.; Lamarque, L. H. F.; Mehta, R. K.; Park, S. W. Automação e sistemas de segurança em caldeiras de recuperação química, *Intech Brasil BLRBAC*, n° 95, pp. 7-22, 2007.

Rodi, W. *Turbulence models and their application in hydraulics – A state of the art review*. A. A. Bakelma P. O., Rotterdam, Netherlands, 2000.

Roberts, W. B. *Black liquor droplet combustion and modeling* – Master degree thesis. Brigham Young University, 2006.

Rosendahl, L. L.; Kær, S. K.; Baxter, L. L. Towards a CFD-based mechanistic deposit formation model for straw-fired boilers. *Fuel*. nº 85, pp. 833-848, 2006.

Sackellares, R. W. Using predictive models on mill modernization projects. *TAPPI Journal*, vol. 77, nº 9, 1994.

Saviharju, K.; Pakarinen, L.; Wag, K.; Valipakka, I. Numerical modeling feedback in recovery boilers. *Proceedings: Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 1-16, 2004.

Saviharju, K.; Pakarinen, P.; Kyttala, J.; Jukola, P.; Viherkanto, K.; Nakki, I.; Hamalainen, M. Three dimensional char bed imaging for numerical simulation feedback, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, p. 496-472, 2007.

Siegel, R.; Howell, R. *Thermal Radiation Heat Transfer. Third Edition*. Taylor & Francis Inc., 1992.

Silveira, A. N. *Turbulência nos fluidos aplicada*. – Apostila do curso de graduação em Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

Smith, K. L.; Smoot, L. D. Characteristics of commonly-used U.S. coals – towards a set of standard research coals. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 16, pp. 1-53, 1990.

Smoot, L. D. A decade of combustion research. *Progress in Energy Combustion Science*, vol. 23, pp. 203-232, 1997.

Souza-Santos, M. L. Solid fuels combustion and gasification – Modeling, simulation, and equipment operation*, Marcel Dekker Inc.*, 2005.

Stanmore, B. R.; Visona, S. P. Prediction from a number of coal-fired power station boilers. *Fuel Processing Technology*. nº 64, pp. 25-46, 2000.

Stopford, P. J. Recent applications of CFD modeling in the power generation and combustion industries. *Applied Mathematical Modelling*. n° 26, pp. 351-374, 2002.

Sullivan, G.; Higgins, D.; Crosby, P.; Yuan, J. Satcked air system improves recovery boiler operations. *Proceedings: Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 1-10, 2004.

Surikov, V. N.; Zhitkov, V. V. Increase in sulfate black liquor recovery efficiency: recovery boiler simulation, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 433-440, 2007.

Turns, S. R. *An introduction to combustion: concepts and applications*. McGraw-Hill, New York, 2000.

Uloth, V.; Karidio, I.; Weiss, K., Opmizing the combustion air system in Kraft recovery boilers. *O Papel* (jointly O Papel/Paprican Supplement) n° 2, pp. 27-38, 2006.

Vakkilainen, E. K.; Gullichsen, J.; Paulapuro, H. *Kraft recovery boiler*. TAPPI Press, 2000.

Valentine, J. R., Shim, H. S., Davis, K. A., Seo, S., Kim, T. CFD evaluation of waterwall wastage in coal-fired utility boilers. *Energy and Fuels*. nº 27, pp. 242-249, 2007.

Verloop, A.; Sonnichsen, T. W.; Strandell, P. An overview of recovery boiler performance evaluations. *TAPPI Journal*, nº 3 pp.145-152, 1990.

Verril, C. L.; Wessel, R. A., Detailed clack liquor drop combustion model for predicting fume in Kraft recovery boilers. *TAPPI Journal*, vol. 81, nº 9, pp. 139-147, 1998.

Versteeg, H. K.; Malalasekera, W. *An introduction to computational fluid dynamics – the finite volume method. Second edition*. Pearson Education Limited, England, 2007.

Viscardi, R. P.; Wessel, R. A.; Jorgensen, K. L.; Rivers, K. B. Black liquor spray calculator, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Vuthaluru, R.; Vuthaluru, H. B. Modelling of a wall fired furnace for different operating conditions using FLUENT. *Fuel Processing Technology*. nº 87, pp. 633-639, 2006.

Walsh, A. R.; La Fond, J. F.; Fornetti, M. A.; Legault T. Opmization of combustion air delivery. *TAPPI Journal*, vol. 81, nº 9, pp. 125-133, 1998.

Walsh, A. R.; Berz, M.; Campbell Jr., S. Evaluation of water flow in the floor tubes of recovery boilers with a decanting hearth, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2010.

Wessel, R. A.; Parker, K. L.; Verrill, C. L. Three-dimensional kraft recovery furnace model: implementation and results of improved black-liquor combustion models. *TAPPI Journal*, vol. 80, nº 10 pp. 207-220, 1997.

Wessel, R. A.; Baxter, L. L. Comprehensive model of alkali-salt deposition in recovery boilers. *TAPPI Journal*, vol. 2, nº 2, 2003.

Wessel, R.; Baxter, L.; Shaddix, C.; Verril, C.; Frederick Jr., W. J.; Lien, S.; Tran, H. Particle formation and deposition in recovery boilers, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Wessel, R.; Fick, M.; Hinner, L.; Osborne, S. Quantum Air System for Recovery Boilers – Extensive CDF Modeling Study and Design Optimization, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 459-468, 2007.

Wilcox, D. *Turbulence Modeling for CFD. 2nd edition* DCW Industries, Inc. La Cañada, California, 1993.

Wintoko, J.; Richards, T.; Theliander, H. Modeling swelling of black liquor droplet during pyrolysis, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, 2004.

Wintoko, J.; Theliander, H.; Richards, T. Experimental investigation of black liquor, *TAPPI Journal*. Vol. 6, n° 5 pp. 9-15, 2007.

White, F. M. *Viscous fluid flow*. 2nd edition University of Island, 1991.

Xia, B.; Sun, D. W. Applications of computational fluid dynamics (CFD) in the food industry: a review. *Computers and Eletronics in Agriculture*, vol. 34, p. 5-24, 2002.

Yang, W.; Horton, R. R.; Adams T. N. Effects of boundary geometries on CFD of recovery furnace char beds. *TAPPI Journal*, vol. 77, nº 8, pp. 189-199, 1994.

Yin, C.; Rosendahl, L.; Kaer, S. K.; Clausen, S.; Hvid, S. L.; Hille, T. Mathematical modeling and experimental study of biomass combustion in a thermal 108 MW grate-fired boiler. *Energy & Fuels*, 22, pp. 1380-1390, 2008.

Yuan, J.; Xiao, Z.; Salculdean, M.; Singh, P. M.; Gorog, P. Numerical study on mid-furnace corrosion in a Kraft recovery boiler, *Tappi International Chemical Recovery Conference*, pp. 267-272, 2007.