



Simulação Fluidodinâmica de um Reator Solar

Luiz Felipe de Oliveira Campos

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Fevereiro de 2011

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DE UM REATOR SOLAR

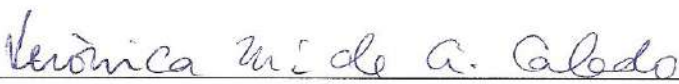
Luiz Felipe de Oliveira Campos

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:



João Felipe Mitre de Araujo, D.Sc.


Karolline Ropelato, D.Sc.


Verônica Maria de A. Calado, D.Sc.

Orientado por:


Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.


Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2011

Campos, Luiz Felipe Oliveira.

Simulação fluidodinâmica de um reator solar/Luiz Felipe de Oliveira Campos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

XVI, 57 p.; il

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva e Paulo Laranjeira da Cunha Lage.

1. Simulação. 2. Fluidodinâmica. 3. Solar 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva e Paulo Laranjeira da Cunha Lage. I. Título.

À minha mãe, Tereza Cristina e à minha tia Nora Suely.

*“Quero mudança total, uma ideia genial,
a ciência e o amor a favor do futuro.”*

(Ana Carolina)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Tereza Cristina de Oliveira, por todo o seu esforço para me fazer ser alguém na vida e por todo o carinho dedicado a mim ao longo de todos esses anos;

Agradeço à minha tia Nora Suely, por acolher-me como um filho durante grande parte da minha infância e que hoje deixa uma saudade incomensurável;

Agradeço aos meus demais familiares, em especial Anna Carolina e Wilson do Couto Filho, pelo apoio durante estes anos;

Agradeço ao meu grande amigo Maycon Rodrigo, companheiro de todas as horas, pela longa e sincera amizade dedicada a mim nos últimos anos;

Agradeço à todos os meus amigos da Escola de Química por terem caminhado comigo durante esses longos 5 anos fazendo com que meus dias fossem menos tensos e mais felizes;

Agradeço aos meus demais amigos pela amizade e respeito construídos ao longo de toda a minha vida;

Agradeço aos Professores Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva e Paulo Laranjeira da Cunha Lage pela dedicação em orientar-me neste projeto;

Agradeço à Escola de Química e à Universidade Federal do Rio de Janeiro por ter me recebido e cedido todas as condições necessárias à minha formação;

Agradeço ao Laboratório de Termofluidodinâmica e a todos os seus integrantes pela infra-estrutura cedida e pelo apoio ao longo deste projeto;

Agradeço à Sasha e à Penélope por terem estado na minha vida durante os últimos 15 anos dedicando todo seu carinho e fidelidade todos os dias;

Agradeço, por fim, a todos aqueles que de certa forma passaram pela minha vida deixando sua contribuição e certamente contribuindo para que eu chegasse até aqui.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DE UM REATOR SOLAR

Luiz Felipe de Oliveira Campos

Fevereiro, 2011

Orientadores: Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Nos últimos anos tem havido uma crescente preocupação em relação à utilização das fontes convencionais de energia, provenientes basicamente de combustíveis fósseis, e seus impactos negativos sobre o meio ambiente. Por ser uma fonte de energia limpa e teoricamente inesgotável, a energia solar tem sido muito explorada e a via de armazenamento da mesma através de ciclos termoquímicos representa um dos desafios atuais neste campo de estudo. Atualmente, o armazenamento da energia solar é realizado termoquimicamente por meio de reações químicas endotérmicas, em que a fonte de energia é a radiação solar. A reação de redução térmica do óxido de zinco em reatores solares produz o zinco gasoso que, ao sofrer hidrólise, produz hidrogênio. Este último pode ser utilizado como combustível não poluente, representando uma possível solução no campo energético.

Em estudos anteriores foi desenvolvida uma geometria ótima para o reator solar baseando-se na minimização da fração molar de zinco na região próxima à janela de entrada da radiação solar, o que evitaria sua deposição sobre a mesma e a consequente queda na eficiência de transmissão da radiação. O modelo matemático desenvolvido em tais estudos para a simulação do processo e posterior avaliação da geometria não levou em consideração os efeitos da radiação, os quais podem influenciar decisivamente no campo de escoamento. O objetivo principal do presente trabalho foi gerar um modelo matemático que levasse em consideração os efeitos do campo de radiação, analisar as possíveis modificações causadas sobre o escoamento e, conseqüentemente, avaliar a geometria proposta nas novas condições. De acordo com os resultados, foi possível concluir que apesar das grandes alterações nos perfis de velocidade e de temperatura, a geometria conseguiu manter a concentração de zinco baixa na região próxima à janela do reator, cumprindo assim seu objetivo. Entretanto, foi verificado que o projeto do reator permite zonas preferenciais de irradiação do leito, acarretando taxas mais baixas de reação nas regiões de menor incidência de radiação.

Abstract of Final Project presented to Escola de Química as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

FLUID DYNAMICS SIMULATION OF A SOLAR REACTOR

Luiz Felipe de Oliveira Campos

February, 2011

Advisors: Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage

In recent years there has been a growing concern regarding the use of conventional energy sources, primarily from fossil fuels and their negative impacts on the environment. A source of clean energy and theoretically inexhaustible, solar energy has been widely explored and route storage using the same thermochemical cycles represents one of the current challenges in this field of study. Currently the storage of solar energy is carried thermochemically through endothermic chemical reactions where the energy source is solar radiation. The thermal reduction reaction of zinc oxide in solar reactors, produces zinc gaseous undergo hydrolysis to produce hydrogen which can be used as clean fuel, representing a possible solution in the energy field.

In previous studies, it was developed an optimal geometry for the solar reactor based on the minimization of the molar fraction of zinc in the region near the entrance window of solar radiation, thus preventing their deposition on it and the consequent decrease in efficiency of transmission of radiation. The mathematical model developed in this work to simulate the process and subsequent evaluation of the geometry did not take into account the effects of radiation which can decisively affect the flow field. The main objective of this study was to generate a mathematical model that took into account the effects of the radiation field, analyze the possible changes caused on the flow and therefore to evaluate the geometry proposed in the new conditions. According to the results it was concluded that despite major changes in temperature and velocity profiles, the geometry was able to maintain the low concentration of zinc in the region near the window of the reactor, thus fulfilling its goal. However, it was found that the design of the reactor allows irradiation preferential zones of the bed causing lower rates of reaction in areas where the irradiation is lower.

ÍNDICE

Capítulo 1	1
Introdução e Objetivos	1
1.1 Introdução	1
1.2 Motivação	3
1.3 Objetivo	3
1.4 Estrutura do Trabalho	3
Capítulo 2	4
Revisão Bibliográfica	4
2.1 Energia Renovável e Sustentabilidade	4
2.2 Processos Termoquímicos Solares	5
2.3 Reatores Solares	6
2.4 Transferência de Calor	8
2.5 Cinética Química e Propriedades de Transporte	10
2.6 Modelagem do Reator Solar [25]	13
2.7 Avaliação Econômica	15
Capítulo 3	18
Modelagem	18
3.1 Problema Físico	18
3.2 Geometria	19
3.3 Modelagem Matemática	21
3.3.1 Modelagem CFD	21
3.3.2 Condições de Contorno	24
3.3.3 Algoritmo de Solução	32

Capítulo 4	34
Simulações e Resultados	34
4.1 Malhas	34
4.2 Procedimentos Numéricos	36
4.3 Simulações	37
4.4 Análise de Convergência de Malha	38
4.5 Resultados e Discussão	43
Capítulo 5	50
Conclusões e Sugestões	50
5.1 Conclusões	50
5.2 Sugestões	52
Referências Bibliográficas	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo do reator ROCA e seus componentes.	8
Figura 2 – Reator solar e seus componentes: (1) Cavidade revestida por azulejos de ZnO, (2) 1° Camada de isolamento térmico, (3) Matriz cerâmica, (4) 2° Camada de isolamento térmico, (5) Superfície externa do reator, (6) Abertura, (7) Janela de quartzo, (8) Alimentador, (9) Tronco cônico, (10) Junta rotatória. Adaptado de Schunk et al. [23].	14
Figura 3 – Cavidade reacional e suas dimensões, expressas em centímetros.	20
Figura 4 – Modelo geométrico tridimensional da cavidade reacional.	20
Figura 5 – Superfícies de controle do domínio.	23
Figura 6 – Malha M0	35
Figura 7 - Corte da seção transversal da malha.	35
Figura 8 - Linhas para análise de convergência de malha.	39
Figura 9 - Convergência da velocidade em Z para a linha 1.	40
Figura 10 - Convergência da velocidade em Z para a linha 2.	40
Figura 11 - Convergência da temperatura para a linha 1.	41
Figura 12 - Convergência da temperatura para a linha 2.	41
Figura 13 - Convergência da fração molar de zinco na fase gasosa para a linha 1.	42
Figura 14 - Convergência da fração molar de zinco na fase gasosa para a linha 2.	42
Figura 15 - Gráfico de vetores do perfil de velocidades médias para o caso 1.	43
Figura 16 - Gráfico de contorno do perfil de temperaturas médias para o caso 1.	44
Figura 17 - Gráfico de vetores do perfil de velocidades médias para o caso 2.	45
Figura 18 - Gráfico de contorno do perfil de temperaturas médias para o caso 2.	45
Figura 19 - Gráfico de vetores do perfil de velocidades médias para o caso 3.	47
Figura 20 - Gráfico de contorno do perfil de temperaturas médias para o caso 3.	48

Figura 21 - Gráfico de contorno do perfil de frações molares do zinco na fase gasosa para o caso 3. **48**

Figura 22 - Linhas de corrente para o caso 3, coloridas de acordo com a fração molar de zinco na fase gasosa. **49**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros para o Argônio para nas equações (4),(7) e (11) de Lemmon e Jacobsen [15]	12
Tabela 2 – Coeficientes da equação da integral de colisão [15].	12
Tabela 3 – Coeficientes e expoentes das equações de viscosidade residual do Argônio [15].	13
Tabela 4 – Superfícies de controle do domínio.	24
Tabela 5 – Números de nós e elementos das malhas utilizadas nas simulações	34
Tabela 6 – Casos simulados e suas condições	37

LISTA DE SÍMBOLOS

Caracteres Latinos

A ;	área
a;	parâmetro do modelo
B;	parâmetro do modelo
C_p ;	calor específico
D;	diâmetro
e;	energia interna
E_a ;	energia de ativação
F;	função base
h;	coeficiente de troca de calor por convecção
H;	coeficiente global de troca de calor
I;	intensidade de radiação
k;	condutividade térmica
K_0 ;	velocidade específica de reação
K_a ;	coeficiente de absorção
K_s ;	coeficiente de espalhamento
L;	comprimento
M;	massa molar
\hat{e}_r ;	vetor unitário direção radial
p;	pressão
P_κ ;	produção de energia cinética turbulenta
q;	taxa de calor
\tilde{r} ;	posição na direção radial
r;	taxa de reação
\mathbb{R} ;	constante universal dos gases
R^t ;	resistência térmica
R;	raio
s;	vetor direção
S;	termo fonte
\bar{S} ;	módulo do tensor taxa média de deformação

t ;	tempo
T ;	temperatura
U ;	vetor velocidade
\tilde{U} ;	vetor velocidade média
x ;	coordenada cartesiana
y ;	coordenada cartesiana
Y ;	fração mássica
\tilde{Y} ;	fração mássica média

Caracteres gregos

β_ε ;	coeficiente de extinção
ε^* ;	emissividade
ε ;	energia potencial mínima de interação
Γ ;	coeficiente de difusão molecular
ϕ ;	função de interpolação
Φ ;	função de espalhamento de fase
κ ;	constante de Boltzmann
κ_T ;	energia cinética turbulenta
ν ;	viscosidade cinemática
η ;	viscosidade dinâmica
σ^* ;	constante de Stefan-Boltzmann
σ ;	comprimento característico da molécula
ω ;	velocidade angular
ω_T ;	frequência de dissipação
ψ ;	porosidade
Ω ; Ω_k ;	integral de colisão
Ω_{sl} ;	ângulo sólido
τ ;	tensor tensão
τ^* ;	temperatura adimensional
ρ ;	massa específica

Índices

*	grandeza adimensional
0;	propriedade à diluição infinita
r;	propriedade residual
'';	grandeza superficial
''';	grandeza volumétrica
med;	grandeza média
c;	grandeza característica

Sub-índices

ext;	superfície ou meio externo
in;	superfície ou meio interno
reação;	relativo à reação química
c;	grandeza crítica
cond;	relativo à condução
iso;	relativo à camada de isolante
eff;	grandeza efetiva
gas;	relativo à fase gasosa
rad;	relativo à radiação
amb;	relativo ao ambiente
r;	posição radial
CFX;	relativo ao CFX
max;	valor máximo
M;	relativo à quantidade de movimento
E;	relativo à energia
T;	relativo à turbulência
i;	relativo ao componente i ou à direção
j;	relativo à direção
v;	grandeza espectral
b;	relativo ao corpo negro
I;	relativo à intensidade de radiação

Números adimensionais

Nu; número de Nusselt

Sc; número de Schmidt

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Os últimos anos foram muito marcados por discussões acerca de mudanças climáticas e questionamentos sobre a participação efetiva da utilização de combustíveis fósseis nos problemas ambientais que presenciamos com frequência cada vez maior. Com a finalidade de compreender os efeitos sobre o meio ambiente decorrentes da ação do homem e com o objetivo maior de evitá-los, profissionais das mais variadas áreas propõem a todo momento soluções para minimizar a degradação ambiental. Dentre os possíveis campos de atuação envolvendo este tema, a geração de energia de forma sustentável tem um grande destaque, dando origem às chamadas energias renováveis [16]. Na até então pequena gama de fontes de energia renovável em expansão, a energia solar certamente é uma das mais estudadas pelo fato de ser inesgotável e totalmente limpa, além de apresentar um maior potencial de coleta em relação às demais fontes alternativas [12].

Atualmente o processo mais utilizado envolvendo a energia solar está relacionado à geração de eletricidade pelo uso de painéis solares. Tal tecnologia é conhecida como energia solar fotovoltaica. Há ainda processos utilizando a energia térmica proveniente do sol, porém esses são mais escassos e em geral resumem-se ao aquecimento de água para uso domiciliar [12]. Essa baixa utilização da energia solar no mercado está diretamente relacionada à falta de uma tecnologia eficiente de armazenamento da mesma, tornando-a menos competitiva em relação às fontes tradicionais de energia. Pesquisas recentes apontam para o que pode vir a ser uma solução tecnicamente viável para esse problema [20, 21, 23, 25, 29, 30].

A possibilidade de utilização da radiação solar como fonte de energia para uma determinada reação tem sido bastante estudada e como resultado já deu origem a um conceito relativamente novo, o reator solar. O primeiro reator solar projetado e experimentalmente testado foi desenvolvido por pesquisadores do Paul Scherrer Institute, na Suíça. Tal reator utiliza energia solar concentrada por um campo de espelhos parabólicos para obter a quantidade necessária de energia para a realização da reação. Essa, por sua vez, consiste da redução térmica do óxido de zinco, gerando zinco e oxigênio, ambos em estado gasoso [17, 30]. A ideia original desse estudo era obter zinco, que posteriormente seria utilizado para a produção de baterias, porém os pesquisadores decidiram dar continuidade ao processo utilizando-se de uma segunda reação ocorrendo a jusante do reator: a hidrólise. A reação de hidrólise do zinco dá origem ao hidrogênio e ao óxido de zinco, o qual pode ser reutilizado no processo. A produção de hidrogênio a partir desse processo pode vir a ser uma boa solução para os problemas de armazenamento da energia solar, principalmente pelo fato do hidrogênio ser um combustível que, ao ser utilizado, não emite poluentes.

Com o intuito de aumentar a eficiência do processo, foram projetadas diversas geometrias diferentes para o reator e simulações de fluidodinâmica computacional (CFD) foram realizadas para analisá-las. Porém, frequentemente os efeitos da radiação não são modelados devido à complexidade dos modelos e de suas soluções [23]. A influência dos efeitos de radiação, escoamento multifásico e regime de ablação, além do acoplamento entre transporte de energia e cinética de reação, são problemas que ainda precisam ser melhor estudados a fim de que modificações possam ser feitas no processo visando o aumento de sua eficiência.

1.2 Motivação

Schunk *et al.* [23] realizaram um estudo para obter a configuração geométrica ideal para o reator solar, baseando-se na fração molar de zinco na região próxima à janela por onde a radiação entra na cavidade reacional predita por um modelo que não incorpora os efeitos de radiação no processo. A motivação para o presente trabalho, portanto, consistiu na avaliação da geometria proposta quando a radiação encontra-se presente.

1.3 Objetivo

O presente trabalho apresentou como objetivos principais a simulação fluidodinâmica em regime estacionário do reator solar proposto por Schunk *et al.* [23], incorporando ao modelo inicial os efeitos de transferência de calor por radiação e a perda de calor através das paredes do reator, para uma análise da configuração geométrica sugerida.

1.4 Estrutura do Trabalho

Este texto está dividido em 4 capítulos além da introdução; os capítulos estão estruturados da seguinte maneira:

- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.
- Capítulo 3 – Modelagem: Apresentação da geometria e desenvolvimento das equações que governam o processo analisado, bem como as condições de contorno utilizadas.
- Capítulo 4 – Simulações e Resultados: Serão apresentadas e discutidas as malhas geradas e os métodos numéricos implementados, além da sequência de simulações e de seus respectivos resultados.
- Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo são revisados os principais assuntos tratados nos trabalhos utilizados como base para o presente projeto. As notações utilizadas ao longo deste capítulo, assim como nos demais presentes neste texto, estão definidas na Lista de Símbolos.

2.1 Energia Renovável e Sustentabilidade

A contraposição dos conceitos de fontes de energia renovável e não-renovável constitui a base para o entendimento da sustentabilidade de um processo. Fontes de energia renovável são aquelas reabastecidas por processos naturais durante um período relativamente curto de tempo, ao passo que fontes não-renováveis, apesar de também serem reabastecidas por processos naturais, levam um tempo muito maior, da ordem de milhões de anos [16].

Um processo é dito sustentável quando há equilíbrio entre as taxas de consumo de energia pelo mesmo e a taxa de reposição de energia pela natureza [16]. Sendo assim, não há a obrigatoriedade de utilização de fontes renováveis para que a sustentabilidade seja atingida, todavia é praticamente impossível manter um processo conceitualmente sustentável e lucrativo frente ao ritmo atual de crescimento e de consumo da sociedade, utilizando-se apenas de combustíveis fósseis, devido à grande diferença entre suas taxas de consumo e de reposição natural. Portanto, o ideal é que exista uma maior participação de fontes renováveis de energia na matriz energética mundial [12].

O pequeno impacto ao meio ambiente é a maior vantagem originária da utilização de energia proveniente de fontes alternativas, dentre as quais a energia solar.

Essa tem sido bastante estudada e apresenta como maior dificuldade seu armazenamento.

2.2 Processos Termoquímicos Solares

Um dos processos pesquisados atualmente envolve a produção de hidrogênio a partir da utilização da radiação solar como fonte de energia, cujo produto é chamado de hidrogênio solar. Há 5 principais rotas termoquímicas utilizadas para a produção de hidrogênio: termólise solar, ciclos termoquímicos solares, reforma solar, craqueamento solar e gaseificação solar [30]. Os dois primeiros utilizam apenas água e radiação solar como fonte de hidrogênio e energia, enquanto que os demais utilizam algum combustível fóssil além da água e da radiação.

A termólise solar consiste em um processo simples de separação direta da água em seus componentes: hidrogênio e oxigênio. Embora conceitualmente simples, esse processo requer altíssimas temperaturas, acima de 2500 K, para atingir um grau razoável de dissociação. Além disso, são necessárias técnicas bem desenvolvidas de separação pois a mistura final dos componentes frequentemente encontra-se em uma faixa de explosividade. Com a finalidade de contornar tal problema, maior atenção tem sido dada aos ciclos termoquímicos solares. Tais ciclos consistem de um processo de múltiplos passos que evita a mistura de hidrogênio e oxigênio, pois esses são formados em passos diferentes. A maior parte dos ciclos opera a temperaturas altas, porém não tão elevadas quanto na termólise.

De forma geral, os ciclos termoquímicos solares apresentam dois passos onde são realizadas a redução de um óxido metálico e em seguida a hidrólise do metal, produzindo o chamado hidrogênio solar. Muitos trabalhos foram realizados a fim de determinar o óxido metálico mais apropriado para o ciclo, considerando-se a quantidade de energia necessária para a reação, as propriedades do material e a cinética química associada ao processo [2, 3, 21, 29, 30]. O par redox que apresentou as características mais favoráveis ao processo foi o ZnO/Zn e por isso, esse é o sistema que apresenta

maior quantidade de dados na literatura. Apesar dos vários aspectos conceitualmente positivos, esse par apresenta problemas práticos, como por exemplo a recombinação do zinco e do oxigênio devido a possíveis sítios de nucleação levando à necessidade de um aparato de arrefecimento (*quenching*) ou métodos alternativos de separação eletro-térmica *in situ* [30]. Em determinados casos, são utilizados materiais carbonáceos como agentes redutores, o que leva à redução dos óxidos a temperaturas mais moderadas; tal adaptação é conhecida como redução carbotérmica de óxidos metálicos [30].

Os três processos termoquímicos solares restantes utilizam combustível fóssil para produzir hidrogênio e promovem basicamente a descarbonização do combustível. No craqueamento solar, a reação global libera hidrogênio e carbono, o qual é reutilizado no processo. Já na reforma/gaseificação solar, a partir da água e do combustível, é formado o gás de síntese que, após passar por uma etapa de deslocamento e de separação, gera hidrogênio e dióxido de carbono o qual deve ser tratado. Além do hidrogênio, tal processo pode dar origem também a outros produtos como hidrocarbonetos e amônia [30].

2.3 Reatores Solares

A concentração da radiação solar em larga escala usualmente é feita de 3 diferentes maneiras, diferenciadas por suas configurações ópticas: cubas, torres e pratos [31]. Tais sistemas já foram testados e provaram ser viáveis tecnicamente para plantas de produção de eletricidade em larga escala, as quais utilizam um fluido aquecido a partir da radiação concentrada, em um ciclo tradicional como o Rankine. As aplicações termoquímicas solares então, utilizam o mesmo sistema de concentradores. De acordo com Palumbo [20], o campo de espelhos utilizado para concentrar os raios solares é responsável por até 40% do custo inicial da planta. Portanto, para que o processo seja economicamente viável é necessário que a eficiência de conversão da energia térmica em química seja a maior possível para que a área do campo seja minimizada.

Os reatores solares podem possuir as mais diversas funções, desde o armazenamento da energia solar na forma de combustível até a produção de uma *commodity* química [20]. Independente do produto final relacionado ao reator, seu projeto tem um objetivo principal comum, que é relacionar da melhor forma possível o calor transferido pelo fluxo de radiação solar e a cinética da reação. Palumbo *et al.* [20] citam os 3 principais passos para o projeto de um reator solar: determinação da cinética da reação, proposta de um modelo mecânico condizente com as condições de processo e modelagem matemática e simulação do mesmo.

No trabalho mencionado acima, os autores propõem um modelo de reator solar que é utilizado como base para grande parte dos estudos presentes na literatura. Tal reator, nomeado de ROCA, foi projetado para realizar a reação de decomposição do ZnO em Zn e O₂ a temperaturas acima de 2000K, tal reator está representado na Figura 1. O componente principal desse reator é uma cavidade cilíndrica rotatória com uma entrada cônica frontal não rotatória feita de alumínio, contendo uma janela de quartzo por onde a radiação solar entra no reator e uma pequena abertura por onde a radiação entra na cavidade. O aparato frontal composto pela janela e pelas seções cônicas são resfriados. Os reagentes são as partículas de ZnO que são inseridas no reator por meio de um alimentador rotatório, o qual, devido à aceleração centrípeta, força as partículas contra as paredes da cavidade formando uma fina camada de ZnO que isola e reduz a carga térmica nas paredes internas do reator, além de servir como reagente. O alimentador fica localizado na parte traseira do reator solar e é protegido por cobertura de Al₂O₃. Os produtos gasosos da reação são carregados para a saída do reator por um gás inerte injetado no sistema, de onde são encaminhados a um aparato de *quenching* [9]. O gás utilizado em geral é o argônio e tem como funções secundárias o resfriamento da janela de quartzo e sua proteção contra a condensação dos produtos gasosos, o que bloquearia a passagem da radiação diminuindo a eficiência do processo.

Além dos principais componentes discutidos aqui, há um forte sistema de isolamento térmico composto por diversos materiais cerâmicos [7]. Mais detalhes a respeito do projeto mecânico do reator solar podem ser encontrados nas referências [20, 30].

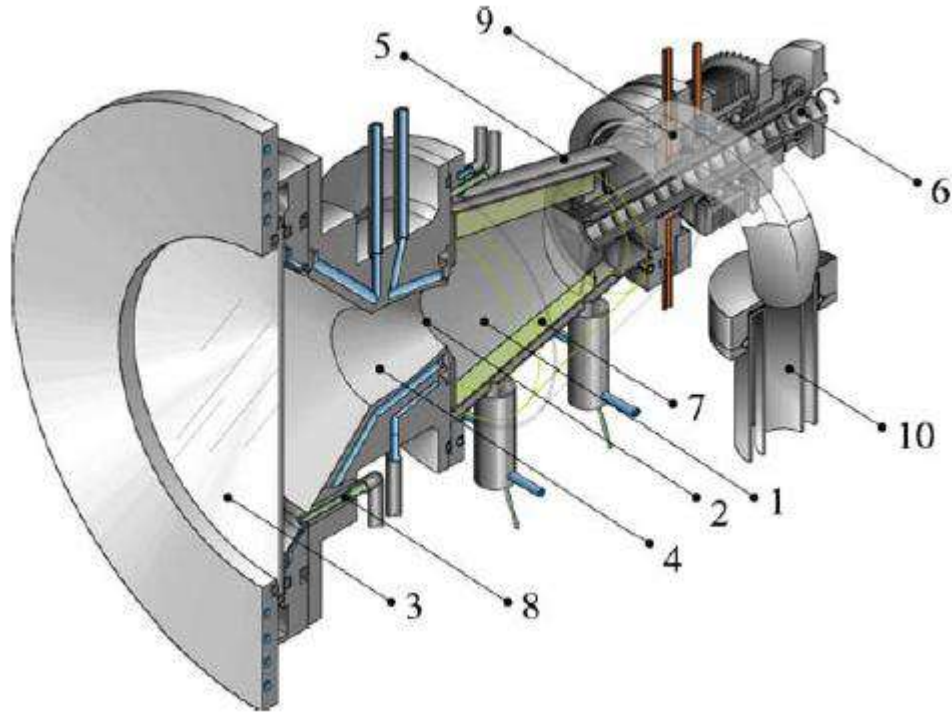


Figura 1 - Modelo do reator ROCA e seus componentes.

2.4 Transferência de Calor

A transferência de calor que ocorre do reator para o ambiente, por convecção, foi estudada em detalhes por Özerdem [19] e Shieh *et al.* [26]. Özerdem [19] analisou um cilindro horizontal em movimento rotatório e correlações entre o número de Nusselt médio, obtido pela média na superfície externa, e o número de Reynolds foram propostas, para o caso do fluido de trabalho ser o ar ambiente quiescente, apresentando boa concordância com os dados experimentais para Reynolds na faixa de 2000 a 40000. Shieh *et al.* [26] utilizaram um disco circular rotatório onde analisou-se a transferência de calor por convecção tanto natural quanto forçada, além da mista. Os números de Grashof e Reynolds e suas implicações no desempenho da transferência de calor foram explorados, sendo classificados de acordo com um parâmetro definido como a razão entre tais números. O número de Nusselt médio foi utilizado para obter as correlações empíricas para o coeficiente de troca de calor. Os

resultados obtidos pelas correlações apresentaram ótima concordância com os dados experimentais, com desvios menores que 7,5%.

As propostas de tais trabalhos foram compiladas por Schunk *et al.* [25], onde foram utilizadas para o cálculo do coeficiente de transferência de calor por convecção na superfície externa do reator em função do seu diâmetro externo (D), da sua velocidade angular (ω) e da viscosidade do fluido presente na vizinhança (ν) da seguinte maneira:

$$Nu_{ext} = 0.318 \left(\frac{\omega D^2}{2\nu} \right)^{0.571} \quad (1)$$

A transferência de calor por radiação foi abordada por Müller *et al.* [18] para o caso de um reator solar com geometria semelhante à abordada neste trabalho. Müller *et al.* [18] estudaram a região de entrada da radiação em detalhes. O modelo de Müller levou em conta as dependências espectrais e direcionais ocorridas na troca radiante. A eficiência na conversão de energia obtida por Muller *et al.* [18] foi de 14% para as condições operacionais utilizadas, sendo esperada uma eficiência da ordem de 30% para reatores com melhores sistemas de isolamento.

Uma descrição mais generalizada e detalhada do comportamento da transferência de calor por radiação é feita por Siegel [27]. Nessa obra são investigados os mais diversos assuntos acerca da radiação, desde suas causas até seus efeitos mais práticos. Um desenvolvimento bem detalhado a respeito da troca de calor em uma cavidade é feito, fornecendo uma excelente base para aplicação no modelo do reator solar. O desenvolvimento do método de Monte Carlo é aplicado por Siegel [27], para o caso específico da troca de calor por radiação, sendo fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

2.5 Cinética Química e Propriedades de Transporte

A cinética da reação de decomposição do ZnO em Zn e O₂ segue a lei de Arrhenius, sendo modelada segundo uma reação de ordem zero [1, 17, 23, 24, 25, 29]. Os parâmetros necessários para a utilização da lei de Arrhenius foram fornecidos por Schunk *et al.* [25]: E_a = 361 kJ mol⁻¹ e K₀ = 2.81x10⁹ kg m⁻³s⁻¹.

$$r''' = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

A variação de entalpia da reação também foi estudada por Schunk *et al.* [25], sendo proposta uma correlação entre a mesma e a temperatura, onde a entalpia é dada em J kg⁻¹:

$$\Delta H_{\text{reação}} = 5.96 \times 10^{-6} - 161.32T - 2.66 \times 10^{-2}T^2 \quad (3)$$

Para as condições operacionais desse processo, há uma falta de dados experimentais necessários para o cálculo das propriedades de transporte, utilizadas para a solução das equações de transferência de calor, massa e quantidade de movimento. Tais propriedades são aproximadas por equações obtidas a partir de teorias clássicas da termodinâmica e de conceitos básicos da química e são fornecidas por Reid *et al.* [22]. No extenso estudo das propriedades dos gases e líquidos, Reid *et al.* [22] relacionam a viscosidade e a condutividade térmica dos gases às interações ocorridas entre suas moléculas. Tais interações são representadas por uma função chamada “Integral de Colisão”, que é dependente da função energia potencial de interação, a qual depende da distância entre as moléculas. Ainda segundo Reid *et al.* [22], a função energia potencial pode ser modelada de diversas formas, sendo mais comum a utilização do modelo a dois parâmetros conhecido como função potencial de Lennard-Jones. Os dois parâmetros utilizados nesse modelo são o diâmetro de colisão e uma grandeza definida como a razão entre a energia característica do sistema e a constante de Boltzmann. Em Reid *et al.* [22], há uma tabela com os valores dos parâmetros de Lennard-Jones para diversas substâncias. De posse dos parâmetros adequados e do modelo de Lennard-Jones, a função integral de colisão pode ser calculada e a partir dela a viscosidade e a condutividade térmica são estimadas. Para o

caso de gases monoatômicos, como o Argônio, a condutividade térmica pode ser estimada da seguinte forma:

$$k = 2,63 \times 10^{-23} \frac{(T/M)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_k} \quad (4)$$

$$T^* \equiv \frac{T}{\varepsilon/k} \quad (5)$$

para a qual é válida a seguinte correlação, sendo $0,3 \leq T^* \leq 100$:

$$\Omega_k = [1,16145(T^*)^{-0,14874}] + 0,52487[\exp(-0,77320T^*)] + 2,16178[\exp(-2,43787T^*)] \quad (6)$$

Lemmon e Jacobsen [15] realizaram um extenso trabalho acerca das propriedades de transporte para o nitrogênio, oxigênio, argônio e ar . Naquele trabalho, foram propostas equações mais precisas para a estimativa dessas propriedades para os gases estudados. Os resultados obtidos pelas correlações propostas foram comparados a diversos dados experimentais contidos na literatura, em que se notou que para o intervalo de temperaturas, onde $100 \leq T(K) \leq 2500$, o desvio absoluto médio resultante é de 1,89% [15]. Tais equações possuem como base aquelas citadas em Reid *et al.* [22], sendo que Lemmon e Jacobsen [15] adicionaram um termo, o qual designaram como propriedade residual e que tem como objetivo corrigir as aproximações feitas para gases diluídos. Para o cálculo desse resíduo, utilizaram propriedades na região crítica assim como constantes específicas de cada substância determinadas experimentalmente. Tais modificações resultaram em uma menor generalização das equações propostas em Reid *et al.* [22], permitindo uma maior especificidade para as substâncias abordadas, o que gerou resultados satisfatoriamente concordante com os dados experimentais, apresentando desvios médios de 2% para o argônio e o nitrogênio e 5% para o oxigênio e o ar [15]. Nesse trabalho, Lemmon e Jacobsen [15] propuseram um conjunto de equações que possibilita a estimativa da viscosidade do argônio, dada em $\mu\text{Pa s}^{-1}$:

$$\eta = \eta^0 + \eta^r \quad (7)$$

$$\eta^0 = \frac{0,0266958\sqrt{MT}}{\sigma^2\Omega(T^*)} \quad (8)$$

$$\Omega(T^*) = \exp(\sum_{i=0}^4 b_i[\ln(T^*)]^i) \quad (9)$$

$$\eta^r = \sum_{i=1}^n N_i \tau^{*t_i} \delta^{d_i} \exp(-\gamma_i \delta^{l_i}) \quad (10)$$

onde:

$$\tau^* \equiv \frac{T_c}{T} \quad (11)$$

$$\delta \equiv \frac{\rho}{\rho_c} \quad (12)$$

Os parâmetros necessários para o cálculo das propriedades de transporte a partir das equações apresentadas, encontram-se nas Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1 - Parâmetros do Argônio para as equações (8),(9) e (10) de Lemmon e Jacobsen [15]

T_c (K)	150,687
ρ_c (mol dm⁻³)	13,40743
M (g mol⁻¹)	39,948
ε/κ (K)	143,2
σ (nm)	0,335

Tabela 2 – Coeficientes da equação da integral de colisão [15].

i	b_i
0	0,431
1	-0,4623
2	0,08406
3	0,005341
4	-0,00331

Tabela 3 – Coeficientes e expoentes das equações de viscosidade residual do Argônio [15].

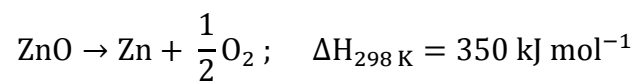
i	N_i	t_i	d_i	l_i
1	12,19	0,42	1	0
2	13,99	0,0	2	0
3	0,005027	0,95	10	0
4	-18,93	0,5	5	2
5	-6,698	0,9	1	4
6	-3,827	0,8	2	4

Para a determinação da condutividade térmica da camada de isolante, em função da temperatura, Schunk fornece a seguinte equação [25]:

$$k_{\text{iso}} = 1,07 \times 10^{-7} T^2 - 8,35 \times 10^{-5} T + 0,17; \quad 293 \leq T \leq 2073 \quad (13)$$

2.6 Modelagem do Reator Solar [25]

Schunk et al. [25] estudaram o processo de decomposição térmica do ZnO em um reator solar semelhante ao mostrado na Figura 2. Tal processo é governado pela seguinte reação:



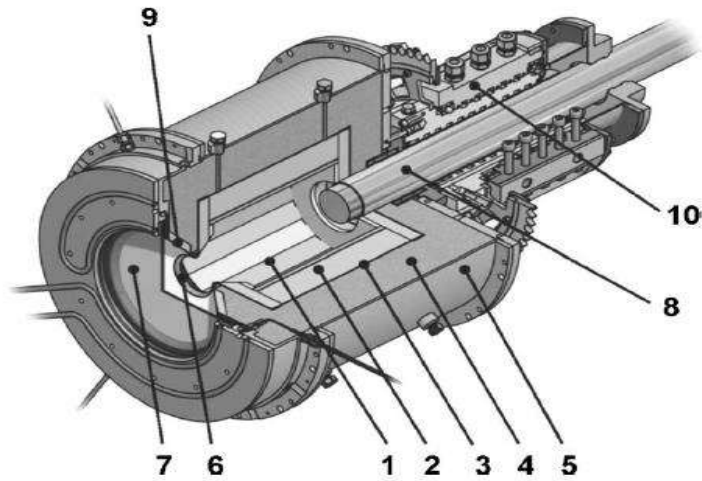


Figura 2 – Reator solar e seus componentes: (1) Cavidade revestida por azulejos de ZnO, (2) 1° Camada de isolamento térmico, (3) Matriz cerâmica, (4) 2° Camada de isolamento térmico, (5) Superfície externa do reator, (6) Abertura, (7) Janela de quartzo, (8) Alimentador, (9) Tronco cônico, (10) Junta rotatória. Adaptado de Schunk et al. [23].

Schunk et al. [25] tinham como objetivo estudar a transferência de calor que ocorre entre a mistura gasosa, contida na cavidade reacional, e o meio externo. Essa transferência ocorre devido à condução através da parede do leito, assim como das camadas de isolamento térmico. Para tanto, eles desenvolveram o modelo condutivo e transiente composto pelas equações a seguir:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) - q'''_{\text{reação}} \quad (14)$$

$$q'''_{\text{reação}} = r''' \Delta H_{\text{reação}} \quad (15)$$

$$k_{\text{eff}} = k_{\text{cond}} + k_{\text{rad}} \quad (16)$$

onde k_{rad} é obtido por uma aproximação pela difusão de Rosseland [27] e k_{cond} pela equação (17):

$$k_{\text{cond}} = k_{\text{gas}} \left[1 - \sqrt{1 - \psi} + \frac{2}{a} \sqrt{1 - \psi} \left(\frac{(1 - k_{\text{gas}}/k)^B}{a^2} \ln \frac{k}{Bk_{\text{gas}}} - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{a} \right) \right] \quad (17)$$

As condições de contorno aplicadas a esse modelo são:

$$\tilde{r} = R_{\text{in}} :$$

$$(-k_{\text{eff}} \nabla T) \cdot \hat{e}_r = h_{\text{in}} (T_{\text{gas}} - T_{\text{in}}) + q''_{\text{rad}} \quad (18)$$

$$\tilde{r} = R_{\text{ext}} :$$

$$(-k_{\text{eff}} \nabla T) \cdot \hat{e}_r = h_{\text{ext}} (T_{\text{ext}} - T_{\text{amb}}) + \varepsilon^* \sigma^* (T_{\text{amb}}^4 - T^4) \quad (19)$$

É importante ressaltar que apesar do termo relativo à radiação estar presente no modelo proposto por Schunk et al. [25], o mesmo está relacionado a um modelo de transferência de calor por condução através do leito formado pelas partículas de ZnO e das paredes do reator, não fornecendo nenhum tipo de informação a respeito da influência do campo radiante sobre o escoamento. Tal objetivo é tratado no presente trabalho.

2.7 Avaliação Econômica

A viabilidade econômica da produção do hidrogênio solar pelo processo de decomposição térmica do ZnO foi abordada por Steinfeld [30, 29]. O estudo da viabilidade econômica desse processo é muito complexo, dependendo de muitos fatores, dentre os quais podem-se citar como mais importantes o campo de espelhos e o aparato de *quenching*. O primeiro é responsável por valores em torno de 40% do custo inicial da planta e seu valor médio encontra-se na faixa de 150 US\$/m² [29]. Há ainda muitos parâmetros a serem melhorados para aumentar a eficiência dos

heliostatos e assim diminuir os custos atrelados a ele, como por exemplo um melhor sistema de rastreamento solar e a própria geometria, visando um menor efeito de sombras. Steinfeld simulou o custo atribuído ao campo de espelhos para o caso de uma planta fornecendo 90 MW de energia solar concentrada para o reator e constatou que seu valor correspondia a 44% do investimento total da planta, em contraste com o reator, que representava apenas 13% do total.

Grande parte dos estudos acerca da viabilidade econômica de uma planta de hidrogênio solar tem como objetivo avaliar as possibilidades de redução de custo do campo de espelhos concentradores da radiação solar, devido a sua grande contribuição no custo da planta. Em seu trabalho, Steinfeld [29] sugeriu que o aparato de *quenching* tem um papel fundamental para atingir esse objetivo. Ele estudou as implicações que uma seção de *quenching* traria à economia do processo e constatou que, para uma razão de diluição de 10 entre o fluido utilizado para realizar o *quenching* e o Zn, o requerimento do fluido seria algo em torno de 9×10^6 kmoles/ano. Isso acarretaria uma duplicação do custo de produção do hidrogênio solar, para um custo do fluido de *quenching* variando na faixa de 0,06 – 0,08 US\$/m³ [29]. Portanto, o desenvolvimento de uma tecnologia mais eficiente de separação do Zn e do O₂ é crucial para diminuir os custos de produção desta planta.

Ainda a respeito da otimização dos heliostatos, Steinfeld [29] citou a eficiência do próprio reator como fator determinante na redução do custo associado à planta, visto que para uma vazão de produto especificada, a eficiência do reator dita o tamanho do campo espelhado. Então, aumentar a eficiência do reator implica na redução do custo do heliostato, por unidade de área, tendo um impacto significativo na redução do custo unitário do H₂. Um exemplo citado por Steinfeld [29] aponta para uma redução de 13% no custo do hidrogênio produzido, considerando-se um valor de 100 US\$/m² para o campo de heliostatos. A mesma magnitude de redução de custo do H₂ pode ser obtida dobrando-se a razão de concentração para 10000 suns e, conseqüentemente, aumentando-se a eficiência de absorção do reator em 23%, porém dobrar a razão de concentração da radiação solar requer maior precisão ótica do sistema de concentradores, o que acarreta um aumento no custo dos heliostatos. Ou seja, a

otimização econômica desse sistema é um problema muito complexo e que ainda está em desenvolvimento.

Com relação à competitividade, o hidrogênio solar pode ser considerado viável quando comparado ao hidrogênio gerado por processos que utilizam outras fontes de energia alternativa. Estima-se que o custo específico do hidrogênio solar varie na faixa de 0,14 – 0,15 US\$/kWh, assumindo-se que a razão de concentração da radiação varie entre 5000 e 10000 suns e uma análise de sensibilidade revela que o custo do H₂ varia na faixa de 0,11 – 0,17 US\$/kWh quando o custo do campo espelhado varia entre 50 e 200 US\$/m² [29]. Para efeito de comparações, é tomado como referência o valor do hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água utilizando-se eletricidade proveniente de processos que utilizam a energia solar, neste caso o valor do H₂ atinge 0,20 US\$/kWh. Para processos que utilizam a eletricidade proveniente da energia eólica, o hidrogênio custa em torno de 0,10 US\$/kWh, o que dificulta a competitividade do hidrogênio solar frente ao hidrogênio eólico, a menos que o custo do campo de heliostatos caia para 100 US\$/m² e a eficiência de absorção do reator exceda 40%, ou obviamente nas regiões onde a irradiação solar seja muito maior que a potência fornecida pelas fontes eólicas [29].

Vale ressaltar que nessas análises não foram levados em consideração nenhum tipo de incentivo fiscal por parte dos governos, devido ao uso de fontes alternativas de energia, nem os créditos de carbono provenientes da emissão zerada de CO₂. Tais parâmetros podem tornar o processo mais econômico, porém as incertezas relativas às eficiências dos diversos componentes dificultam uma análise econômica mais detalhada e portanto as análises apresentadas por Steinfeld [29, 30] devem ser tomadas apenas como base para validar a pesquisa acerca dos reatores solares.

Capítulo 3

Modelagem

Neste capítulo serão abordados os tópicos fundamentais para o entendimento da modelagem matemática do problema, desde a descrição básica do processo em questão até a apresentação do conjunto de equações a serem solucionadas e suas condições de contorno.

3.1 Problema Físico

O problema físico neste trabalho refere-se ao processo que será estudado e modelado matematicamente. Tal processo possui como objetivo final a produção de hidrogênio a partir da hidrólise do zinco. O zinco que será hidrolisado é proveniente de uma reação de redução térmica do óxido de zinco no seu estado sólido, a qual produz oxigênio e zinco, ambos no estado gasoso. Por ser uma reação endotérmica, há a necessidade de uma fonte de energia, que por sua vez é obtida por meio da concentração da radiação solar. Os produtos obtidos nesta etapa são carregados por um gás inerte, nesse caso o argônio, para uma seção de *quenching* onde há a recuperação do zinco sólido que, ao ser hidrolisado na etapa final, gera hidrogênio e regenera o óxido de zinco o qual é reutilizado no processo. Apesar da injeção de argônio ser realizada estrategicamente sobre a janela do reator, ao longo da operação parte dos produtos gerados pode eventualmente escoar em direção à mesma devido aos vórtices gerados naquela região, depositando-se sobre ela e ocasionando uma perda na transmissividade efetiva da radiação por parte da janela, o que diminuiria a eficiência do processo. Com o objetivo de minimizar a presença dos produtos da reação na região próxima à janela, uma segunda injeção de argônio foi sugerida por Schunk *et al.* [23] e sua localização ótima foi proposta baseada em um modelo bem simplificado.

O processo descrito é composto por 3 etapas: reação, *quenching* e hidrólise. No entanto, o escopo do presente trabalho foi definido como sendo o estudo fluidodinâmico

apenas da primeira etapa. Tal estudo envolveu a simulação fluidodinâmica computacional 3D do escoamento da mistura composta por argônio, oxigênio e hidrogênio ao longo da cavidade reacional, levando-se em consideração os efeitos de transferência de calor por radiação assim como aqueles associados à cinética da reação. O estudo mencionado teve como objetivo avaliar a geometria do reator proposto por Schunk *et al.* [23], a qual é apresentada na seção seguinte.

3.2 Geometria

O escoamento analisado neste trabalho ocorre em uma cavidade cilíndrica localizada no interior de um reator solar semelhante ao modelo ROCA, descrito no capítulo 2 deste texto. Tal cavidade possui 23 cm de comprimento e 16 cm de diâmetro e é revestida por azulejos de ZnO, os quais possuem papel fundamental para o bom funcionamento do reator por servirem tanto como amortecedores térmicos quanto como isolante térmico, em uma menor extensão [23]. A cavidade gira com uma velocidade angular constante de 11,1 Hz e é revestida por uma camada de isolante térmico com 12 cm de espessura e composto por uma mistura de alumina e sílica.

À frente da cavidade e acoplada à mesma encontram-se 2 troncos de cone unidos por suas bases menores que possuem ambas 6 cm de diâmetro. Essa junção dos troncos dá origem ao orifício denominado abertura da cavidade. A base maior de um dos troncos de cone possui 24 cm de diâmetro e abriga uma janela de quartzo além dos bocais de injeção de argônio. A base restante é acoplada à entrada da cavidade. No plano contendo a abertura da cavidade e formando um ângulo de 45° com a direção radial, encontram-se os bocais da segunda injeção de argônio. Na Figura 3 é possível obter maiores informações a respeito das dimensões da cavidade reacional e a Figura 4 apresenta o modelo geométrico final utilizado neste trabalho.

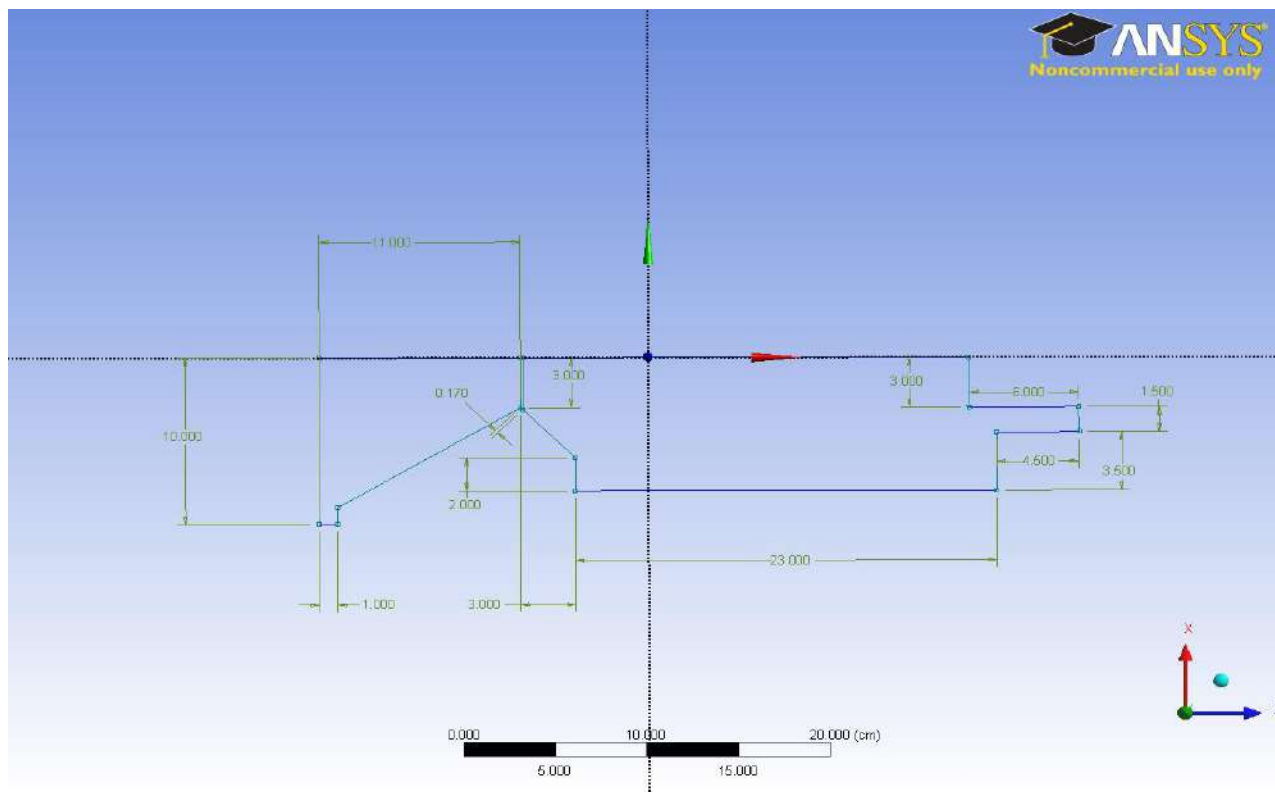


Figura 3 – Cavityde reacional e suas dimensões, expressas em centímetros.

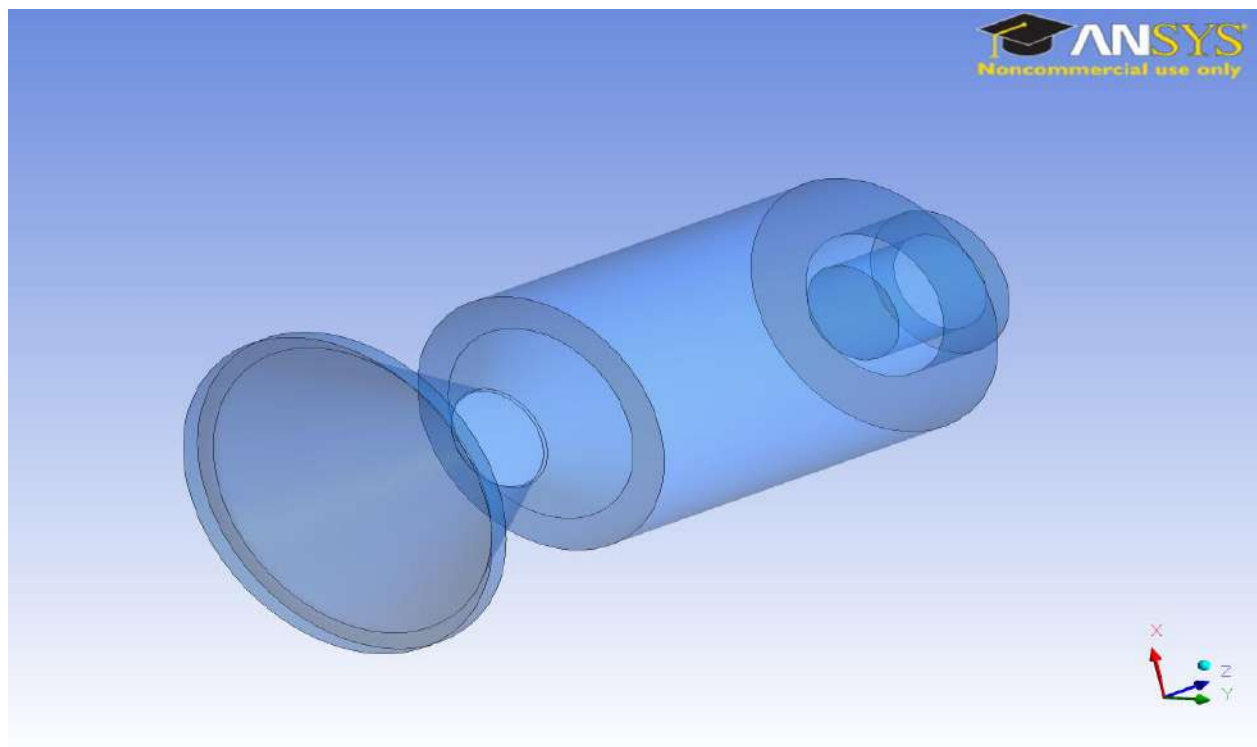


Figura 4 – Modelo geométrico tridimensional da cavityde reacional.

3.3 Modelagem Matemática

3.3.1 Modelagem CFD

Antes de dar início à modelagem propriamente dita, faz-se necessária a descrição das hipóteses aqui assumidas. A mistura gasosa de argônio, zinco e oxigênio foi assumida como um meio não participante em relação à radiação e foi suposto que a taxa de injeção de argônio no sistema é muito maior que a taxa de injeção de produtos, por meio da reação, de forma que provavelmente a concentração de argônio seria muito maior que a concentração dos produtos, o que leva a aproximação das propriedades da mistura pelas propriedades do argônio. O comportamento do argônio foi modelado como o de um gás ideal e suas propriedades foram modeladas de acordo com as equações (4) a (12) e os parâmetros das Tabelas 1, 2 e 3.

Para a modelagem a ser aplicada pelo *software*, o conjunto de equações a ser solucionado é aquele referente às leis de conservação de massa, momentum e energia, além das equações que modelam o fenômeno da turbulência, para esse caso. Tais equações são apresentadas a seguir:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + S_M \quad (21)$$

$$\frac{\partial (\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} e) = \nabla \cdot (k \nabla T) - p(\nabla \cdot \mathbf{U}) + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{U} + S_E \quad (22)$$

Para modelar o comportamento turbulento do processo, o modelo SST foi utilizado. Tal modelo utiliza-se de um conjunto de parâmetros, com destaque para a posição de um ponto em relação à parede, a fim de determinar o modelo mais adequado a ser resolvido. Para regiões próximas à parede, o modelo resolvido é o κ - ω , caso contrário, o modelo resolvido é o κ - ϵ . O conjunto de equações associadas a essa formulação da turbulência encontra-se a seguir:

$$v_T = \frac{\alpha_1 \kappa_T}{\max(\alpha_1 \omega_T; SF_2)} \quad (23)$$

$$\frac{\partial \kappa_T}{\partial t} + U_j \frac{\partial \kappa_T}{\partial x_j} = P_\kappa - \beta^* \kappa_T \omega_T + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(v + \sigma_\kappa v_T) \frac{\partial \kappa_T}{\partial x_j} \right] \quad (24)$$

$$\frac{\partial \omega_T}{\partial t} + U_j \frac{\partial \omega_T}{\partial x_j} = \alpha \bar{S}^2 - \beta \omega_T^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(v + \sigma_\omega v_T) \frac{\partial \omega_T}{\partial x_j} \right] + 2(1 - F_1) \sigma_{\omega 2} \frac{1}{\omega_T} \frac{\partial \kappa_T}{\partial x_i} \frac{\partial \omega_T}{\partial x_i} \quad (25)$$

$$F_2 = \tanh \left\{ \left[\max \left(\frac{2\sqrt{\kappa_T}}{\beta^* \omega_T y}; \frac{500v}{y^2 \omega_T} \right) \right]^2 \right\} \quad (26)$$

$$P_\kappa = \min \left(\tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j}; 10\beta^* \kappa_T \omega_T \right) \quad (27)$$

$$F_1 = \tanh \left\{ \left\{ \min \left[\max \left(\frac{\sqrt{\kappa_T}}{\beta^* \omega_T y}; \frac{500v}{y^2 \omega_T} \right); \frac{4\sigma_{\omega 2} \kappa_T}{CD_{\kappa\omega} y^2} \right] \right\}^4 \right\} \quad (28)$$

$$CD_{\kappa\omega} = \max \left(2\rho \sigma_{\omega 2} \frac{1}{\omega_T} \frac{\partial \kappa_T}{\partial x_i} \frac{\partial \omega_T}{\partial x_i}; 10^{-10} \right) \quad (29)$$

$$\phi = \phi_1 F_1 + \phi_2 (1 - F_1) \quad (30)$$

onde os parâmetros são os seguintes:

$$\alpha_1 = \frac{5}{9}; \alpha_2 = 0.44; \beta_1 = \frac{3}{40}; \beta_2 = 0.0828; \beta^* = \frac{9}{100}$$

$$\sigma_{\kappa 1} = 0.85; \sigma_{\kappa 2} = 1; \sigma_{\omega 1} = 0.5; \sigma_{\omega 2} = 0.856$$

Além das equações de turbulência, uma equação adicional é fundamental para a modelagem de tal processo. A equação de transporte de radiação é resolvida de forma a obter o termo fonte adicional na equação de conservação da energia. No presente trabalho, utilizou-se o método de Monte Carlo para a resolução da mesma, considerando-se as paredes da cavidade como sendo superfícies cinzas. O transporte de radiação é regido pela seguinte equação:

$$\frac{\partial I_v}{\partial s} = \left[-(K_{a,v} + K_{s,v})I_v + K_{a,v}I_b + \frac{K_{s,v}}{4\pi} \int_{4\pi} dI_v \Phi d\Omega_{sl} + S_I \right] \quad (31)$$

Como o problema em questão trata de uma mistura gasosa multicomponente, apesar das propriedades da mistura terem sido aproximadas pelas propriedades do argônio pela sua provável maior concentração, equações de conservação da massa para cada componente são desenvolvidas em função de suas respectivas frações mássicas, sendo que um dos componentes tem sua fração mássica obtida a partir das soluções dos demais. A equação de conservação da massa como função da fração mássica dos componentes é exposta abaixo:

$$\frac{\partial(\rho\tilde{Y}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\tilde{U}_j\tilde{Y}_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_{i,eff} \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) + S_i \quad (32)$$

$$\Gamma_{i,eff} = \Gamma_i + \frac{\eta t}{Sc_t} \quad (33)$$

As superfícies de controle deste modelo e suas descrições estão representadas na Figura 5 e na Tabela 4 , respectivamente.

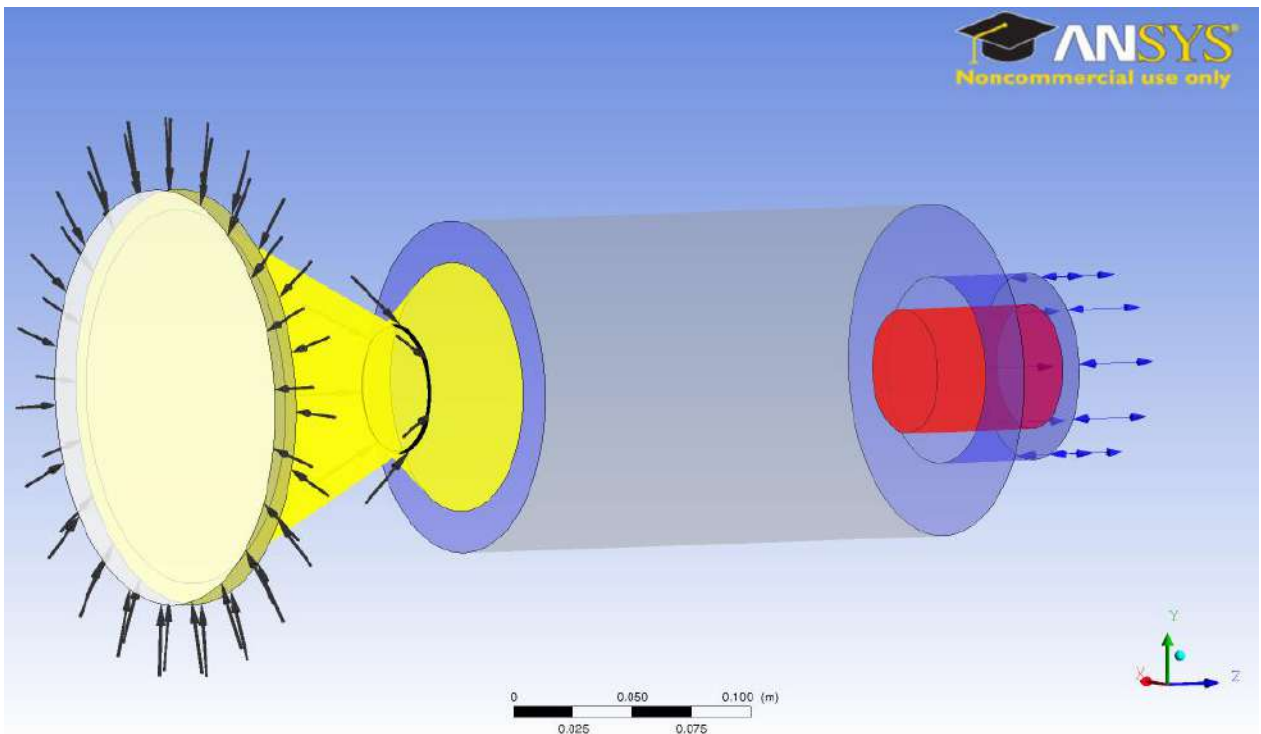


Figura 5 – Superfícies de controle do domínio.

Tabela 4 – Superfícies de controle do domínio.

Cor/Objeto	Superfície de Controle
Amarelo	Cones
Azul	Anteparo e Duto
Branco	Janela
Cinza	Leito
Setas Pretas	Entrada 1
Setas Pretas/Preto	Entrada 2
Setas Azuis	Saída
Vermelho	Alimentador

3.3.2 Condições de Contorno

As condições de contorno aplicadas à este sistema de equações foram desenvolvidas com base no modelo preliminar de Schunk *et al.* [25] apresentado no Capítulo 2, com o objetivo de inserir os efeitos da radiação e da reação química no problema em questão através de adaptações das condições utilizadas por Schunk *et al.* [25]. Tais adaptações são desenvolvidas no decorrer desta seção.

Avaliando-se a equação (14) no estado estacionário, tem-se:

$$\nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) - q'''_{\text{reação}} = 0 \quad (34)$$

Desconsiderando-se a transferência de calor por radiação da superfícies externa do reator para o ambiente, pode-se propor as seguintes condições de contorno:

$$\tilde{r} = R_{\text{in}} :$$

$$(-k_{\text{eff}} \nabla T) \cdot \hat{e}_r = h_{\text{in}} (T_{\text{gas}} - T_{\text{in}}) + q''_{\text{rad}} \quad (35)$$

$$\tilde{r} = R_{\text{ext}} :$$

$$(-k_{\text{eff}} \nabla T) \cdot \hat{e}_r = h_{\text{ext}} (T_{\text{ext}} - T_{\text{amb}}) \quad (36)$$

Definindo-se:

$$(-k_{\text{eff}}\nabla T) \cdot \hat{e}_r \equiv q_r'' \quad (37)$$

$$h_{\text{in}}(T_{\text{gas}} - T_{\text{in}}) + q_{\text{rad}}'' \equiv q_{\text{CFX}}'' \quad (38)$$

onde q_{CFX}'' é computado internamente pelo *software* ANSYS CFX, por meio da resolução das equações de transporte e q_{rad}'' é calculado para meio não participante de forma que para $q_{\text{rad}}'' = q_{\text{rad}}'' \hat{e}_r$, pode-se reescrever as condições de contorno:

$$\tilde{r} = R_{\text{in}}:$$

$$q_r''|_{\text{in}} = h_{\text{in}}(T_{\text{gas}} - T_{\text{in}}) + q_{\text{rad}}'' = q_{\text{CFX}}'' \quad (39)$$

$$\tilde{r} = R_{\text{ext}}:$$

$$q_r''|_{\text{ext}} = h_{\text{ext}}(T_{\text{ext}} - T_{\text{amb}}) \quad (40)$$

Segundo Schunk *et al.* [23], o reator opera no regime de ablação, onde a taxa de transferência de calor, predominantemente por radiação, para as camadas mais externas do leito de partículas de ZnO é maior que a taxa de transferência de calor, predominantemente por condução, através das paredes da cavidade. Sendo assim, pode-se propor um modelo simplificado onde a reação ocorra superficialmente, quando então pode-se substituir o termo fonte volumétrico, na equação de conservação da energia por um termo superficial, na condição de contorno interna. Levando-se em conta tais aproximações, as condições de contorno podem ser escritas da seguinte forma:

$$\tilde{r} = R_{\text{in}}:$$

$$q_r''|_{\text{in}} = q_{\text{CFX}}'' - q_{\text{reação}}'' \quad (41)$$

$$\tilde{r} = R_{\text{ext}}:$$

$$q_r''|_{\text{ext}} = h_{\text{ext}}(T_{\text{ext}} - T_{\text{amb}}) \quad (42)$$

Supondo-se que a transferência de calor por condução através da parede interna da cavidade em direção à superfície externa do reator seja descrita unidimensionalmente, para a direção radial, sem geração e em regime estacionário, é válido o seguinte balanço de energia:

$$q = A_{\text{ext}}q''_{\text{r}}|_{\text{ext}} = A_{\text{in}}q''_{\text{r}}|_{\text{in}} = \frac{T_{\text{in}} - T_{\text{ext}}}{R_{\text{iso}}^{\text{t}}} = H_{\text{in}}A_{\text{in}}(T_{\text{in}} - T_{\text{ext}}) \quad (43)$$

onde:

$$R_{\text{iso}}^{\text{t}} = \frac{\ln\left(\frac{R_{\text{iso}}}{R_{\text{in}}}\right)}{2\pi L k_{\text{iso}}} \quad (44)$$

$$A_{\text{in}} = 2\pi R_{\text{in}}L \quad (45)$$

$$H_{\text{in}} = \frac{1}{R_{\text{iso}}^{\text{t}}A_{\text{in}}} \quad (46)$$

É possível utilizar um raciocínio semelhante para representar a troca de calor entre a parede interna da cavidade e o ar ambiente, bastando simplesmente considerar uma resistência térmica adicional, relacionada à transferência de calor por convecção da superfície externa do reator para o ambiente. Desta forma, baseando-se na área interna da cavidade:

$$q = A_{\text{in}}q''_{\text{r}}|_{\text{in}} = H_{\text{in}}^{\text{med}}A_{\text{in}}(T_{\text{in}} - T_{\text{amb}}) \quad (47)$$

logo:

$$q''_{\text{r}}|_{\text{in}} = H_{\text{in}}^{\text{med}}(T_{\text{in}} - T_{\text{amb}}) \quad (48)$$

onde:

$$\frac{1}{H_{\text{in}}^{\text{med}}} = \frac{1}{H_{\text{in}}} + \frac{1}{h_{\text{ext}}}\frac{R_{\text{in}}}{R_{\text{ext}}} \quad (49)$$

Conforme reportado por Schunk *et al.* [25], utilizando-se a equação (1) para as dimensões da Figura 3 e velocidade angular de 11.1 s^{-1} , o valor de h_{ext} é $6.17 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

De posse deste dado é possível comparar as equações (41) e (48), gerando um sistema com solução iterativa, eliminando-se assim a necessidade do conhecimento da temperatura da superfície externa :

$$q_r''|_{in} = q_{CFX}'' - q_{reação}'' = H_{in}^{med}(T_{in} - T_{amb}) \quad (50)$$

O calor consumido pela reação, conforme mencionado no Capítulo 2, é modelado pela equação (15):

$$q_{reação}''' = r''' \Delta H_{reação} \quad (51)$$

onde, da equação (2):

$$r''' = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (52)$$

Porém, é necessário possuir o valor do calor consumido pela reação por unidade de área e não de volume. Para isso, define-se um comprimento característico de forma que:

$$r'' = r''' L^c \quad (53)$$

Tomando-se como base o experimento de número 3, realizado por Schunk *et al.* [15], no qual 398 g de ZnO são reagidos no reator solar, é possível obter o valor do comprimento característico da seguinte maneira:

$$L^c = \frac{r_{ZnO,max}}{r(T_{max})''' A_{in}} \quad (54)$$

onde, de [15]:

$$r_{ZnO,max} = 4,396 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$$

$$T_{max} = 1862 \text{ K}$$

e então:

$$q''_{\text{reação}} = r'' \Delta H_{\text{reação}} \quad (55)$$

A fim de validar o procedimento realizado para a obtenção do comprimento característico, uma análise da penetração da radiação na camada de ZnO é realizada, levando-se em conta o valor do coeficiente de extinção reportado por Schunk *et al.* [25] como sendo 7850 m^{-1} . A Equação (56) calcula a queda na intensidade de radiação ao atravessar um meio, usando como parâmetros o coeficiente de extinção e a espessura de penetração:

$$\frac{dI}{dx} = -\beta_{\epsilon} x \quad (56)$$

Considerando-se uma absorção em torno de 86%, obtida por sucessivos cálculos do comprimento característico e comparações com o valor obtido usando-se os dados experimentais, a equação (56) retorna um valor de $255 \mu\text{m}$ para a espessura de penetração, a qual é análoga ao comprimento característico. O valor obtido para L_c , ao utilizar a equação (54) é de $181 \mu\text{m}$, um valor razoável, quando comparado à estimativa inicial. Como a equação (54) fornece um resultado proveniente de dados experimentais, optou-se pela sua utilização.

As adaptações realizadas no modelo de Schunk *et al.* [25] deram origem a um conjunto de condições de contorno que foram utilizadas neste trabalho. Tais condições são explicitadas a seguir:

Alimentador

Tipo de contorno: Parede, condição de não deslizamento

Velocidade da parede: $11,1 \text{ Hz}$, rotação em torno do eixo Z

Rugosidade da parede: Parede lisa

Transferência de calor: Adiabática

Radiação: Opaco, emissividade = 0,8

Anteparo e Duto

Tipo de contorno: Parede, condição de não deslizamento

Velocidade da parede: 0

Rugosidade da parede: Parede lisa

Transferência de calor: Adiabática

Radiação: Opaco, emissividade = 0,8

Cones

Tipo de contorno: Parede

Velocidade da parede: 0

Rugosidade da parede: Parede lisa

Transferência de calor: Temperatura = 900 K

Radiação: Opaco, emissividade = 0,2

Entrada 1

Tipo de contorno: Entrada

Vazão mássica: 0,384 g/s

Direção do escoamento: Normal à superfície

Turbulência: Média, intensidade = 5%

Transferência de calor: Temperatura estática = 900 K

Radiação: Temperatura Local

Fração mássica de Argônio: 1,0

Entrada 2

Tipo de contorno: Entrada

Vazão mássica: 0,120 g/s

Direção do escoamento: Normal à superfície

Turbulência: Média, intensidade = 5%

Transferência de calor: Temperatura estática = 900 K

Radiação: Temperatura Local

Fração mássica de Argônio: 1,0

Janela

Tipo de contorno: Parede, condição de não deslizamento

Velocidade da parede: 0

Rugosidade da Parede: Parede lisa

Transferência de calor: $23 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ [25], Temperatura ambiente = 300 K

Radiação: Opaco, emissividade = 0,9

Termo fonte: Fluxo de radiação = 5000 Suns

Leito

Tipo de contorno: Parede, condição de não deslizamento

Velocidade da parede: 11,1 Hz, rotação em torno do eixo Z

Rugosidade da parede: Parede lisa

Transferência de calor: Coeficiente de transferência de calor, equação (49),
Temperatura ambiente = 300 K.

Radiação: Opaco, emissividade = 0,69

Termo fonte adicional: Equação da continuidade, calculado pela equação (53) e
Equação da energia, calculado pela equação (55).

Saída

Tipo de Contorno: Abertura

Regime de escoamento: Subsônico

Pressão relativa: 0 Pa

Direção do escoamento: Normal à superfície

Turbulência: Média, intensidade = 5%

Transferência de calor: Temperatura estática = 1850 K

Radiação: Temperatura local

Para as condições iniciais aplicadas ao cálculo do falso transiente, necessário para que se atinja o estado estacionário, foram utilizadas as especificações padrões do software. É importante ressaltar nesse momento as hipóteses consideradas para a modelagem do processo e sua simulação. Para a condição de contorno na saída, foi considerada uma abertura (*Opening*) em vez de saída (*Outlet*) pois há uma pequena região de velocidade negativa junto à parede, porém não afetando o escoamento devido à pequena área do contorno. Portanto o valor de temperatura estática nesta condição de contorno serve apenas como uma estimativa inicial para satisfazer o requerimento do *software*, mas não afetando a solução.

3.3.3 Algoritmo de Solução

De posse do modelo matemático completo, é possível estabelecer um algoritmo de solução para o sistema de equações desenvolvido. O algoritmo de solução estacionária utilizado pelo CFX é baseado no método do falso transiente, basicamente esquematizado a seguir:

- 1 – Entrada de dados: h_{ext} , T_{amb} , H_{in} , R_{in} , R_{ext} ;
- 2 – Cálculo de $H_{\text{in}}^{\text{med}}$ pela equação (49);
- 3 – Estimativa inicial: $T_{\text{in}}^{(j-1)}$;
- 4 – Cálculo de $\Delta H_{\text{reação}}^{(j-1)}$ pela equação (3);
- 5 – Cálculo de r'' pela equação (53);
- 6 – Resolução da equação da energia (22) com $T = T_{\text{in}}^{(j-1)}$;
- 7 – Aplicação de um passo de tempo pré-determinado;
- 8 – Cálculo de $T_{\text{in}}^{(j)}$ no novo instante;
- 9 – Resolução da equação (22) no novo instante com $T = T_{\text{in}}^{(j)}$;
- 10 – Término do algoritmo se: resíduo entre os passos 6 e 9 \leq tolerância especificada, se não retornar ao passo 3 com o novo valor de $T = T^{(j)}$.

Capítulo 4

Simulações e Resultados

Neste capítulo, são apresentadas as malhas utilizadas bem como a sequência de simulações realizadas. Além dos detalhes acerca da geração da malha, serão comentados os métodos numéricos implementados nestas simulações e, por fim, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4.1 Malhas

Para a realização das simulações deste processo foram geradas 3 malhas cujas características encontram-se na Tabela 5. As malhas apresentam um aumento sucessivo no número de elementos, indicando um maior refinamento a partir da malha M0 até a malha M2. O refino da malha foi realizado utilizando-se a variação global no tamanho dos elementos, não havendo portanto um refino local. Tal aumento no grau de refino das malhas tem como objetivo avaliar até que ponto suas características influenciam no resultado da simulação.

Todas as malhas apresentadas foram criadas com elementos tetraédricos, além de camadas de prismas nas regiões próximas às paredes. As camadas de prismas tem como objetivo melhorar a resolução das equações nas regiões de camada-limite e para que isso seja conseguido, nas simulações realizadas todas as superfícies apresentam 5 camadas de prismas, em que a primeira camada possui um tamanho de 0.008 m . A Figura 6 mostra a malha M0, onde pode-se notar com mais facilidade a camada prismática na região da entrada 1, além do refino necessário no entrocamento dos cones.

Tabela 5 – Números de nós e elementos das malhas utilizadas nas simulações

Malha	Nº de Nós	Nº de Elementos
M0	29.473	95.461
M1	118.384	332.950
M2	183.426	550.734

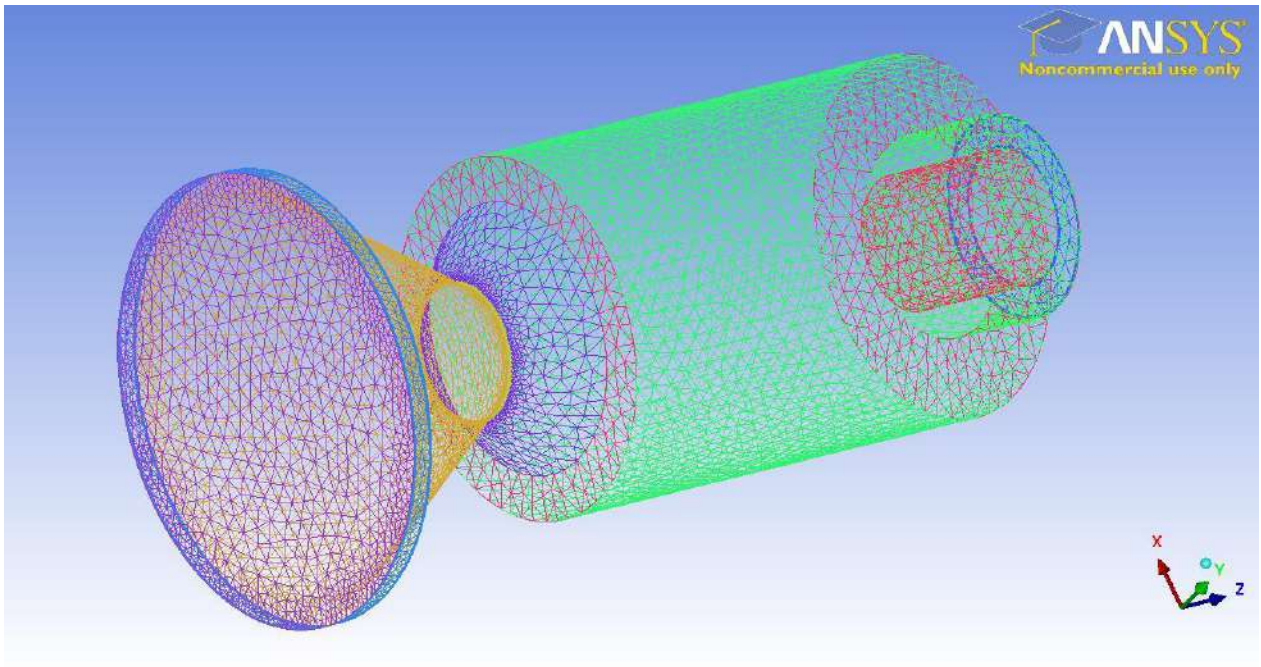


Figura 6 – Malha M0

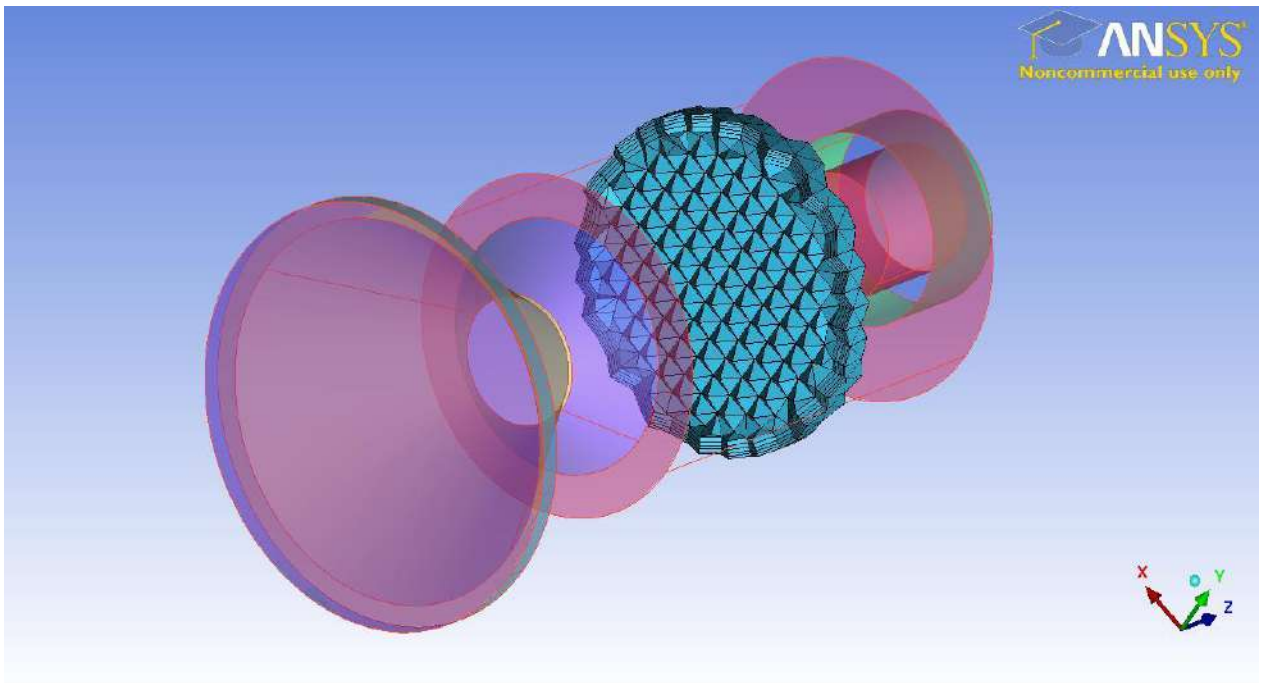


Figura 7 - Corte da seção transversal da malha.

4.2 Procedimentos Numéricos

As equações (20) à (33), que compõem o modelo apresentado no Capítulo 3 em conjunto com as condições de contorno e iniciais, foram resolvidas utilizando o código comercial de fluidodinâmica computacional ANSYS CFX 12.1. Tal *software* utiliza um método de solução baseado na técnica dos volumes finitos.

O método dos volumes finitos ou método dos volumes de controle, baseia-se na discretização do domínio estudado a fim de converter um sistema de equações diferenciais em um sistema de equações algébricas. Para tanto, o volume de controle é subdividido em um determinado número de volumes de controles menores, os quais possuirão um ponto nodal em seu centro ou em seu vértice, dependendo do algoritmo utilizado para a discretização. A partir disso, as equações de transporte são integradas e os termos contendo derivadas são aproximados por diferenças finitas dos valores das grandezas nos pontos nodais adjacentes, sendo que as propriedades são obtidas a partir de alguma função de aproximação; em muitos casos a interpolação funciona satisfatoriamente. Tendo realizado este procedimento, gera-se um sistema de equações algébricas a ser resolvido por algum método numérico apropriado.

Para o processo em questão, há ainda a utilização de um método estocástico conhecido como método de Monte Carlo, o qual neste trabalho tem o objetivo de descrever o comportamento da radiação térmica no sistema. O método de Monte Carlo pertence a uma classe de técnicas numéricas baseadas nas características estatísticas dos processos físicos e consiste basicamente numa ideia simples: Computar o histórico de determinada entidade física o maior número de vezes possível [13]. A partir disto, tendo realizado um número de histórias suficientemente grande, é possível prescrever o comportamento médio daquela entidade, mesmo o processo sendo aleatório.

No caso da transferência de calor por radiação, as entidades físicas são representadas por raios emitidos pela fonte radiativa. Em geral, o método é utilizado para calcular o fator de forma associado a cada troca de radiação entre as superfícies, no caso de meio não participante, e então os resultados são utilizados para calcular os fluxos de radiação através delas. Devido a sua natureza, o método de Monte Carlo possui precisão fortemente dependente do número de histórias realizadas sendo,

portanto, de alto custo computacional. Em alguns caso, um número insuficiente de históricos computados pode ocasionar a não convergência de uma simulação.

4.3 Simulações

As simulações foram organizadas de forma sistemática, a fim de facilitar o processo de convergência das soluções. Primeiramente foram realizadas as simulações mais simples, sem a presença da radiação e com a temperatura do leito fixa em 2000 K, conforme feito no trabalho de Schunk *et al.* [23]. Em seguida, foram adicionados os efeitos de radiação e, por fim, a reação. Tais simulações foram denominadas de acordo com o caso que simulam, conforme apresentado na Tabela 6. O caso 1, serviu para confirmação dos resultados apresentados por Schunk *et al.* [23], mantendo-se as mesmas condições encontradas no artigo onde a temperatura do leito foi fixada em 2000 K e os efeitos da radiação foram suprimidos. O caso 2 teve como objetivo avaliar os efeitos da inserção da radiação no modelo proposto por Schunk *et al.* [23], enquanto que o caso 3 introduz uma modificação maior, propondo a modelagem da parcela do calor perdido através das paredes da cavidade para o ambiente e sua inclusão no modelo original. Neste caso, a parede do reator não mais terá temperatura fixa e sim, variando de acordo com a quantidade de calor absorvido pela reação e trocado com as vizinhanças, em cada ponto da superfície.

Tabela 6 – Casos simulados e suas condições

Caso	Condições
1	$T_{\text{leito}} = 2000\text{K}$, sem radiação
2	$T_{\text{leito}} = 2000\text{K}$, com radiação
3	radiação, reação

O objetivo principal da implementação do caso 3 é avaliar a proposta feita por Schunk *et al.* [23] acerca da geometria do reator. A geometria será avaliada de acordo com a quantidade de produtos gasosos da reação nas regiões próximas à janela pois é desejável que ali a quantidade deles, em especial o ZnO, seja mínima a fim de evitar

sua deposição sobre a janela e a queda na eficiência de transmissão da radiação através dela. Portanto, o parâmetro principal a ser analisado será a fração molar de ZnO na região de interesse.

Devido à utilização do método de Monte Carlo, a simulação do caso 3 apresentou problemas de convergência relacionados diretamente ao número de históricos traçados para os raios. Ao atingir determinado ponto da simulação, a temperatura passou a oscilar em torno de um determinado valor de forma que aumentando-se o número de raios traçados, ou seja, aumentando a precisão do método de Monte Carlo, a variação se tornava cada vez menor de forma que a temperatura tendia ao valor em torno do qual oscilava. Sendo assim, o número de raios traçados passou de 20 milhões para 200 milhões, quando então as oscilações reduziram bastante, mas ainda não o suficiente para fazer com que os resíduos das equações baixassem a ponto de atingir o critério de convergência que foi definido para um resíduo máximo de 10^{-5} .

Para contornar esta dificuldade e confirmar a influência negativa do método de Monte Carlo sobre a convergência dos cálculos, foram realizadas simulações em regime transiente e seus resultados foram analisados. Como estimativa inicial para tal simulação, utilizou-se o resultado convergido do caso 2 e foi possível notar que a temperatura aumentava novamente até o mesmo valor da simulação estacionária quando então tornava a oscilar em torno daquele mesmo ponto, indicando que um estado estacionário havia sido obtido. Os resíduos das equações atingiram o valor de 10^{-4} , para um número de raios traçados igual a 800 milhões quando foi considerado então, que os resíduos eram satisfatórios frente às oscilações causadas pelo método de Monte Carlo.

Por conta dos fatos explicitados, os resultados apresentados para o caso 3 representam uma média dos campos de interesse, o que resulta numa boa aproximação do resultado estacionário.

4.4 Análise de Convergência de Malha

A fim de validar os resultados obtidos e de avaliar a influência do grau de refino da malha nos mesmos, foram realizadas análises de convergência de malha. As

análises foram realizadas da seguinte forma: Foram definidas duas linhas retas ao longo da cavidade, sendo as mesmas linhas para cada uma das malhas. Determinou-se o valor de 3 variáveis para vários pontos ao longo destas 2 linhas e então os gráficos foram plotados para cada malha. As variáveis escolhidas foram as mesmas analisadas nos resultados da seção anterior.

Os resultados foram considerados convergidos quando os valores das variáveis escolhidas ao longo das linhas para duas malhas consecutivas estivessem estabilizados, ou seja, com pouca ou nenhuma variação. Dos resultados obtidos nas análises e apresentados abaixo, foram omitidos os gráficos relativos à malha M0 devido a sua grande discordância em relação às demais e para evitar problemas relacionados à escala dos gráficos relativos às demais malhas, contornando possíveis problemas de visualização para fins de comparação. As linhas denominadas linha 1 e linhas 2 são representadas pela linha vertical e a linha horizontal, respectivamente, na Figura 8.

Os resultados obtidos pela análise de convergência demonstraram que as malhas M1 e M2 apresentaram concordância razoavelmente satisfatória dos resultados. Portanto, baseado nos resultados mostrados pelos gráficos a seguir, a malha M2 é a mais indicada para realizar as simulações sem perda de informações nos resultados.

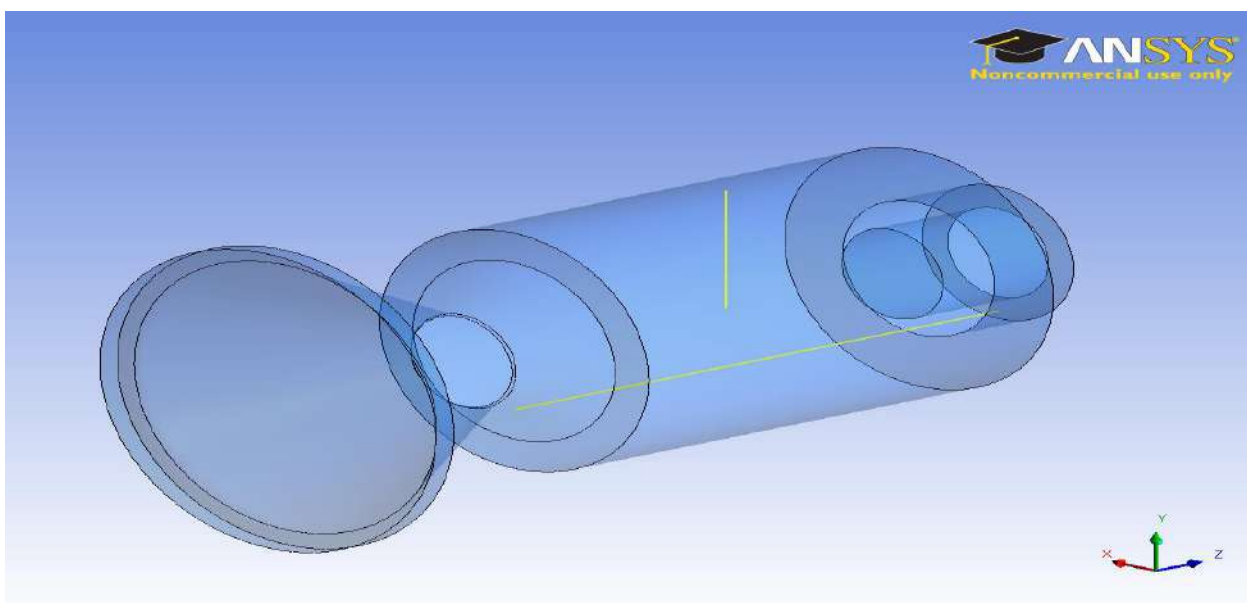


Figura 8 - Linhas para análise de convergência de malha.

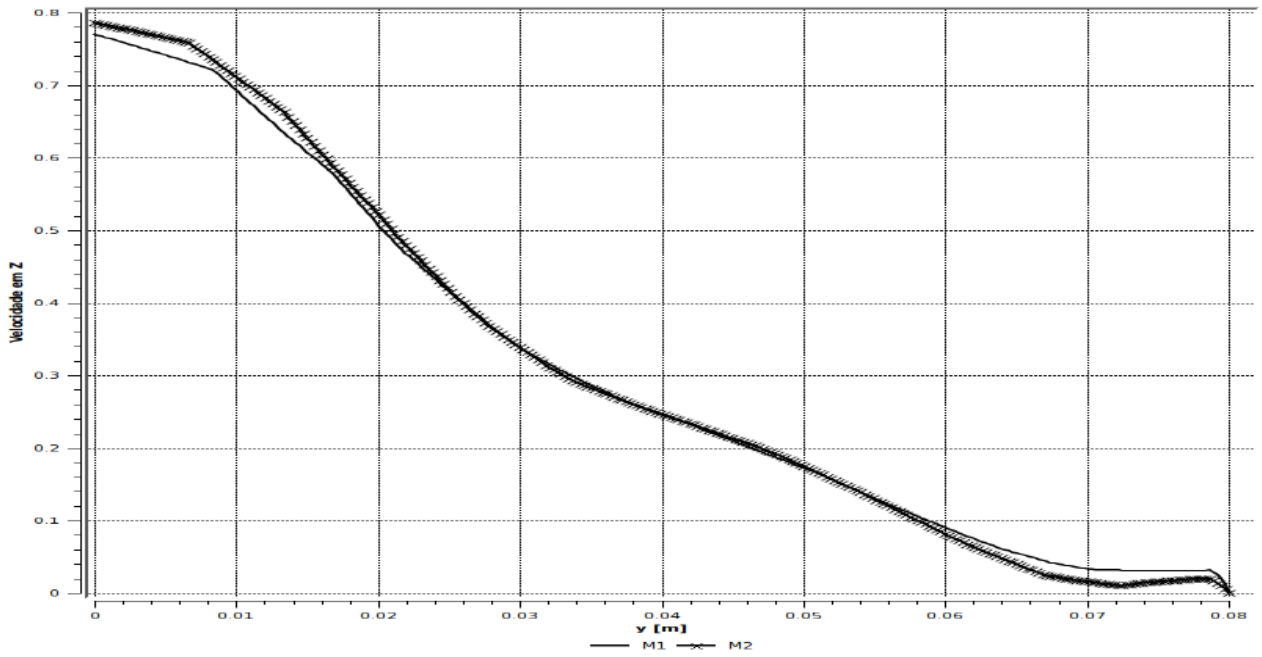


Figura 9 - Convergência da velocidade em Z para a linha 1.

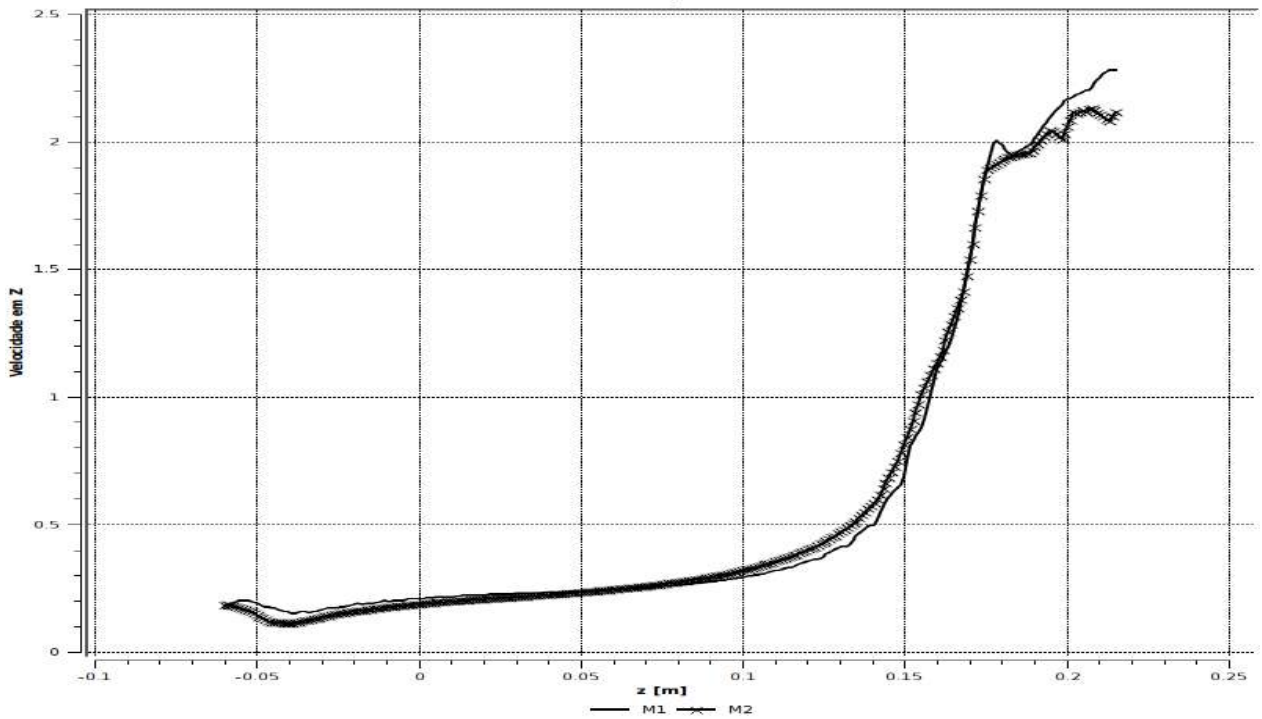


Figura 10 - Convergência da velocidade em Z para a linha 2.

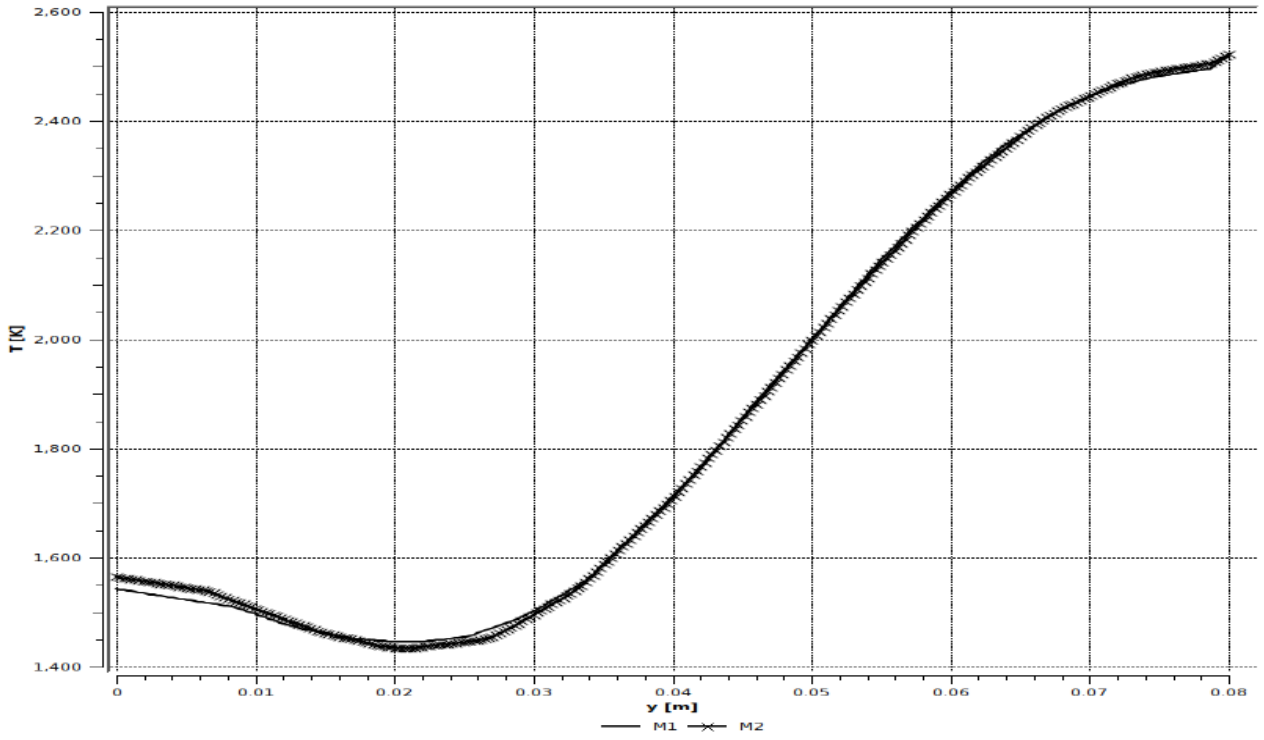


Figura 11 - Convergência da temperatura para a linha 1.

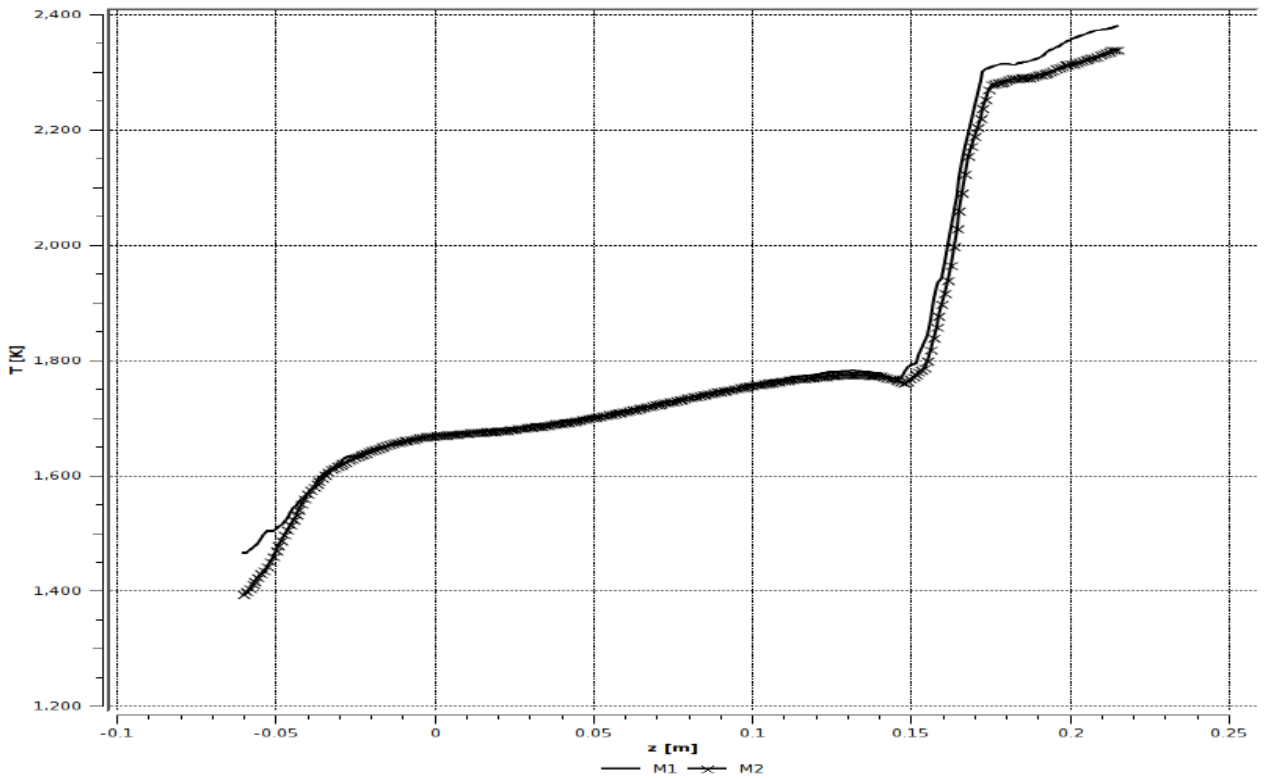


Figura 12 - Convergência da temperatura para a linha 2.

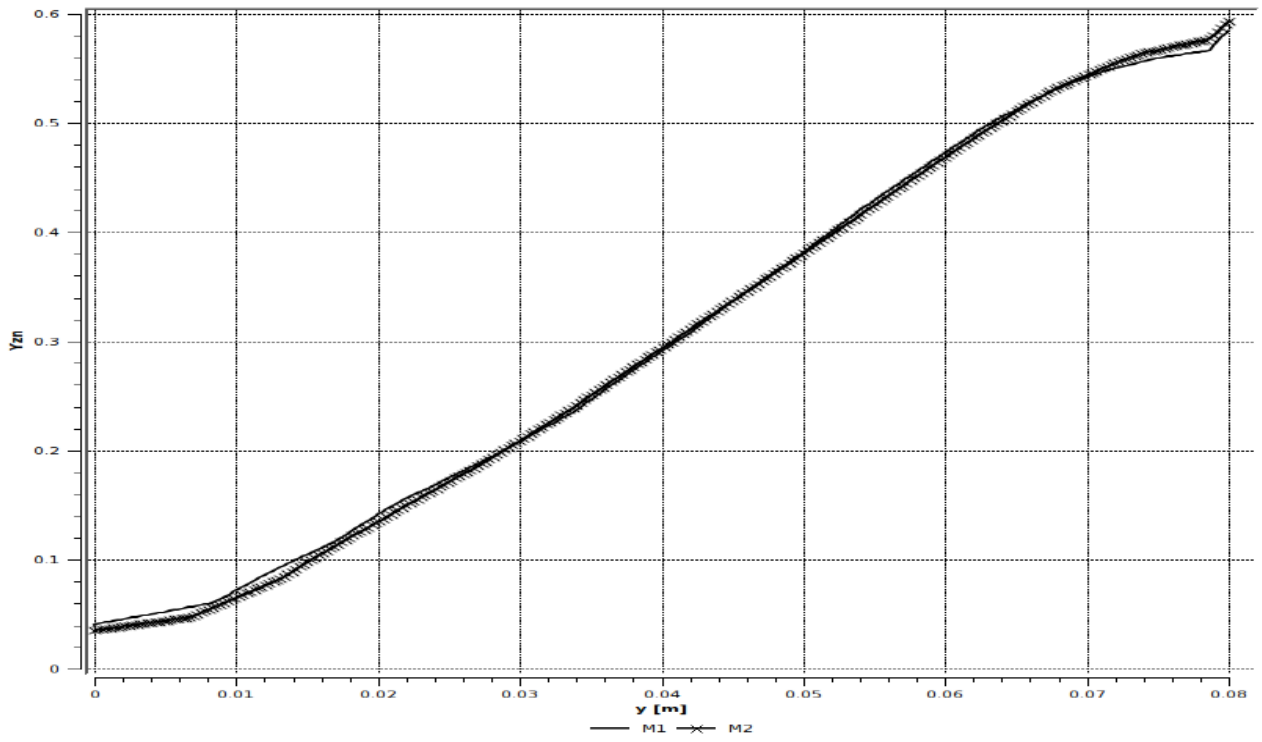


Figura 13 - Convergência da fração molar de zinco na fase gasosa para a linha 1.

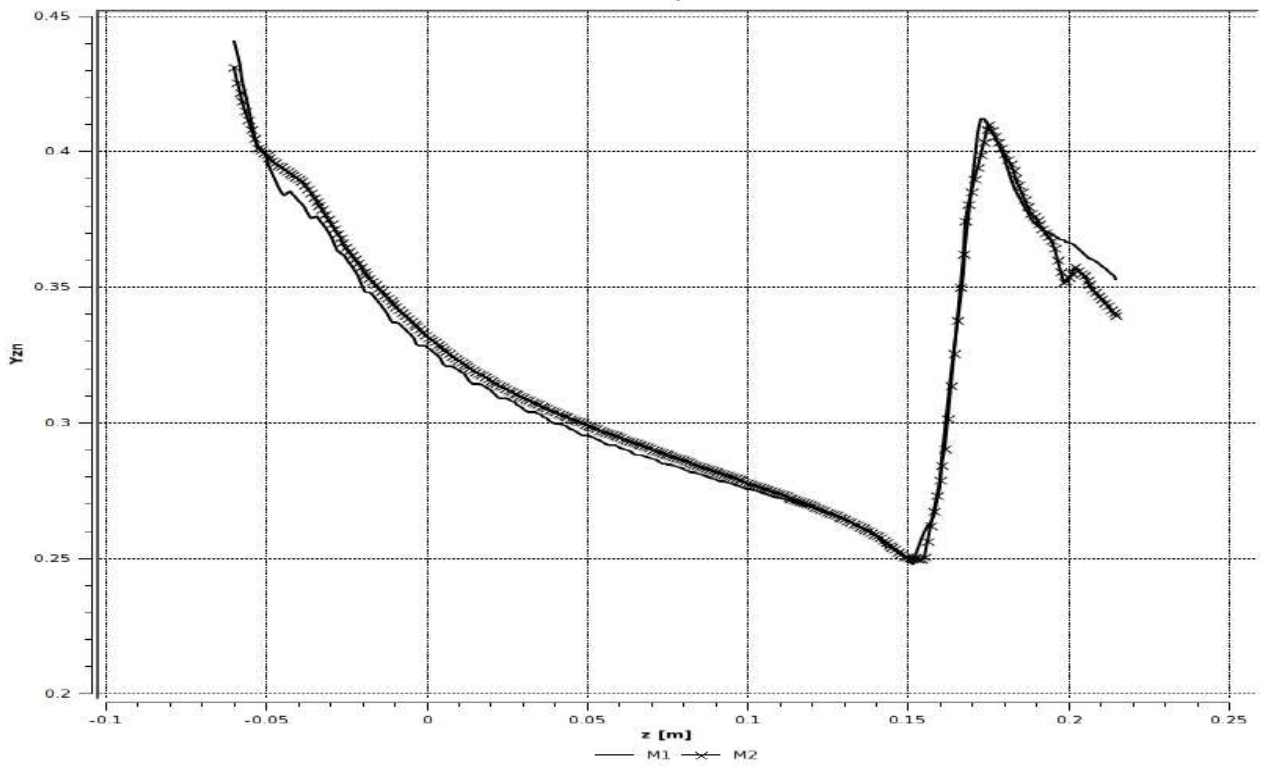


Figura 14 - Convergência da fração molar de zinco na fase gasosa para a linha 2.

4.5 Resultados e Discussão

Os resultados apresentados neste capítulo referem-se às simulações realizadas para a malha mais refinada, no caso a malha M2, por razões a serem discutidas na próxima seção.

O perfil de temperaturas obtido para o caso 1 representa bem um comportamento puramente convectivo para a transferência de calor por conta da velocidade no centro da cavidade ser muito maior na direção Z, devido à injeção de argônio na entrada 2. Para esse caso, a média da temperatura da mistura na saída atingiu o valor de 1156,35 K, enquanto que a média em volume da temperatura ficou em 1296,95 K.

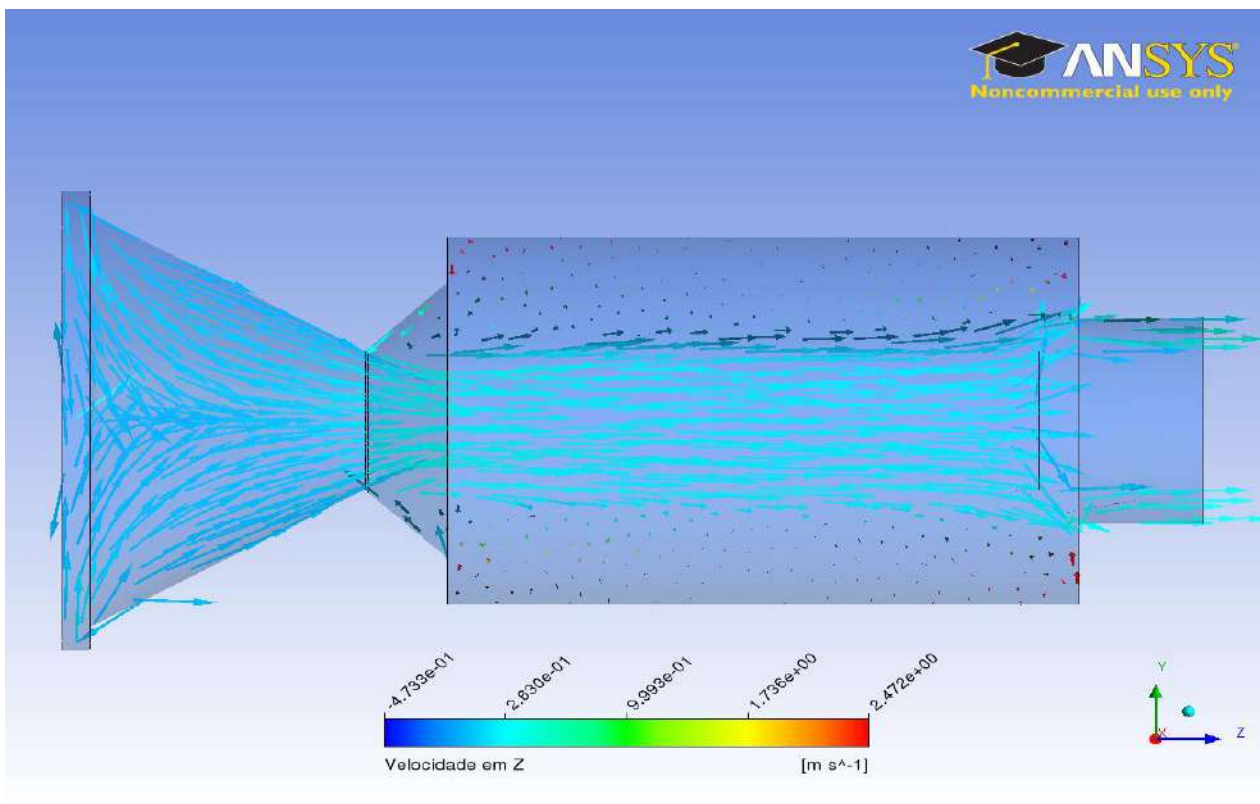


Figura 15 - Gráfico de vetores do perfil de velocidades médias para o caso 1.

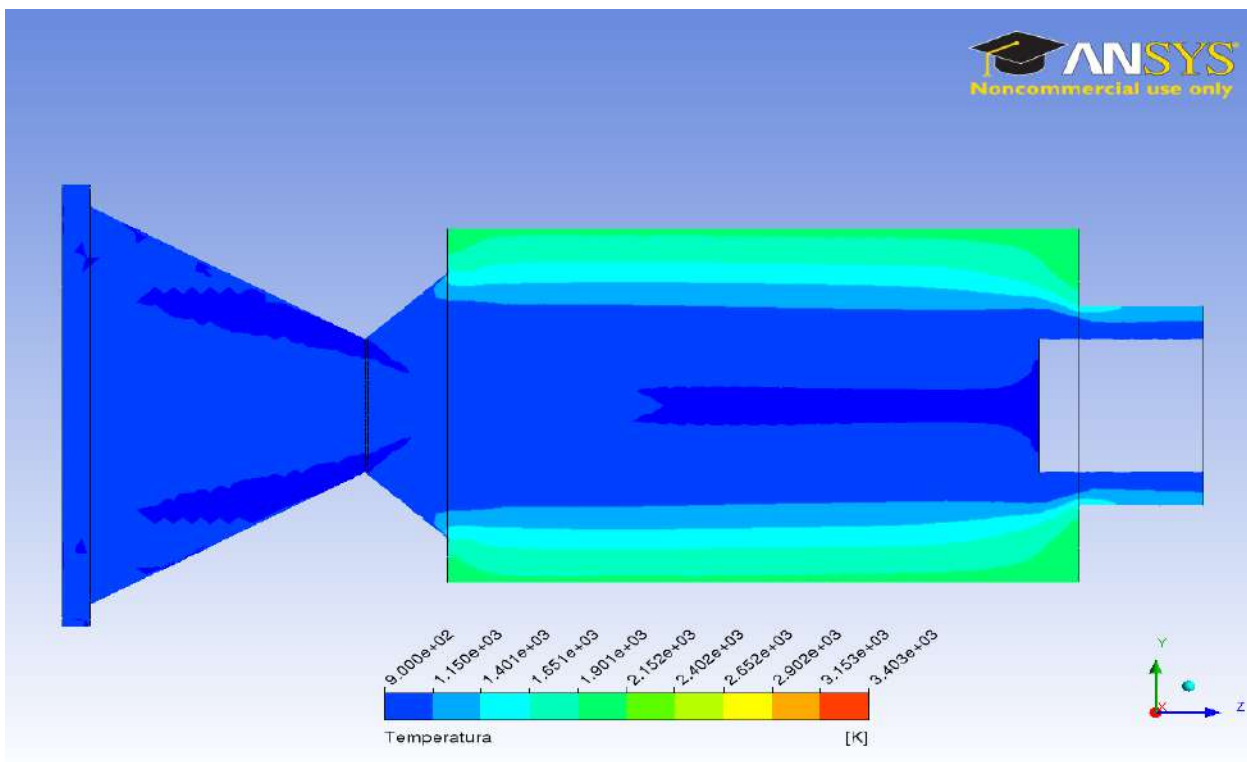


Figura 16 - Gráfico de contorno do perfil de temperaturas médias para o caso 1.

Quando adicionada, no caso 2, a radiação causou uma enorme modificação no perfil de temperaturas e de velocidades obtidos com a simulação do caso anterior. As temperaturas atingidas foram bem maiores, tendo a temperatura média da mistura na saída variado para 1889,42 K enquanto que seu valor médio no interior da cavidade atingiu o valor de 1657,05 K, bem mais próximo do valor experimental de 1850 K reportado por Schunk *et al.* [23]. Os valores dos componentes da velocidade na direção Z para o caso 2 também variaram bastante, passando para um valor máximo de aproximadamente 0,74 m/s, uma variação de quase 30% em relação ao caso 1.

O aumento da velocidade devido à inserção da radiação está diretamente relacionada às variações das propriedades da mistura, as quais são funções da temperatura. Com o aumento da temperatura em todos os pontos do domínio e a consequente diminuição da densidade da mistura gasosa, a variação da velocidade torna-se um fato plausível.

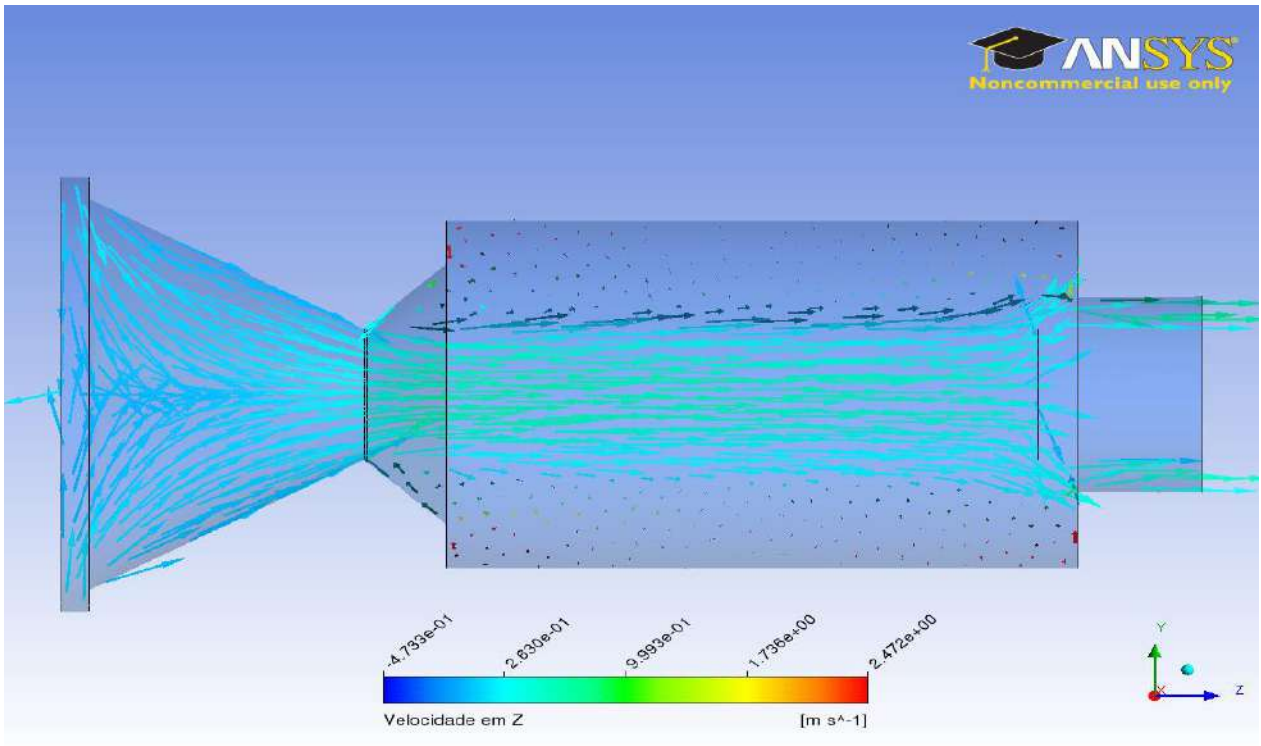


Figura 17 - Gráfico de vetores do perfil de velocidades médias para o caso 2.

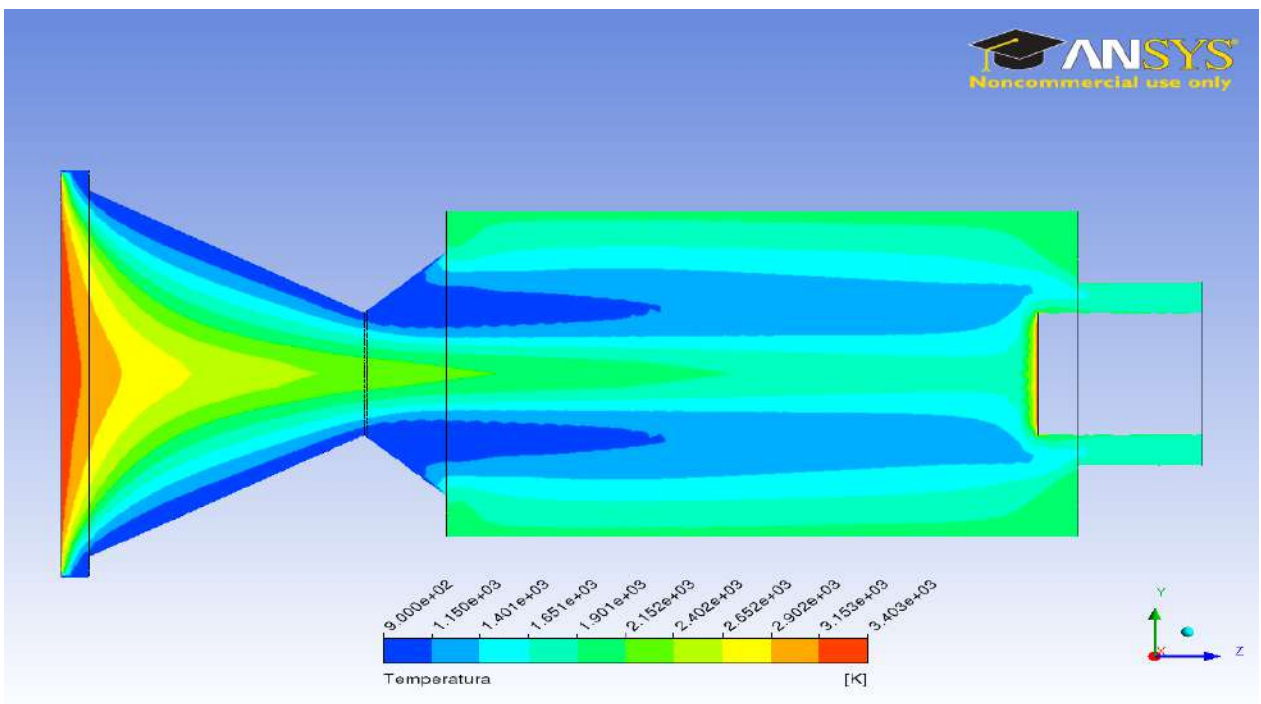


Figura 18 - Gráfico de contorno do perfil de temperaturas médias para o caso 2.

Para o caso 3, o perfil de temperaturas apresentou uma modificação razoável em relação ao caso anterior, atingindo uma temperatura máxima de 3403 K, com temperatura média na saída de 2385,05 K e temperatura média de 2079,30 K no volume, apresentando um desvio padrão médio de 10 K no volume, menos de 1% em relação à temperatura média no volume. O perfil de velocidades também apresenta uma modificação em relação ao caso 2, principalmente na velocidade de saída. O desvio padrão médio da velocidade na direção Z foi de 0,0067 m/s, no volume.

Vale ressaltar que o desvio-padrão é utilizado neste trabalho com o objetivo de avaliar a dispersão dos dados obtidos pela simulação transiente. Tal dispersão está relacionada à diferença entre o valor calculado e o valor esperado da variável, ou seja, seu estado estacionário. O desvio padrão serve portanto como ferramenta para verificar se os desvios observados nos resultados obtidos na simulação transiente são suficientemente pequenos para serem desprezados na simulação estacionária. Os desvios-padrão apresentados são referente à média temporal das variáveis analisadas, em todo o volume.

No caso 3, foi simulada também a reação de dissociação do óxido de zinco e foi possível notar que a fração molar média de zinco no volume atingiu aproximadamente 31,14%, tendo um valor máximo em torno de 59,71% nas regiões próximas às paredes do leito e atingindo um valor próximo de 32,76% na saída. O desvio padrão médio da fração molar de zinco na fase gasosa foi de 0,96%.

De acordo com os dados experimentais reportados por Schunk *et al.* [23], a fração molar de Zn sólido no produto recuperado após a seção de quenching é de aproximadamente 41,70 %, diferente dos 32,60% obtidos com a simulação. Possivelmente, esta diferença está associada a quantidade de ZnO não reagida que foi arrastada junto com a fase gasosa.

A temperatura estacionária nesse caso é de 2079,30 K, um pouco maior que o valor obtido experimentalmente, 1850 K. A diferença nos valores de temperatura obtidos pela simulação em relação aos dados experimentais está relacionada, às aproximações e suposições feitas na modelagem do processo.

A hipótese de utilizar-se das propriedades do argônio para aproximar as propriedades da mistura é falha, visto que a própria simulação calculou um valor de mais de 30% para a fração mássica de zinco na fase gás. Com esta fração mássica de

zinco na fase gás, também é falha a hipótese de meio não participante pois o zinco além de espalhar a radiação, também será capaz de absorvê-la além de também emitir uma determinada quantidade de energia, alterando significativamente o campo de radiação. Ainda sobre as aproximações, o fato de ter sido utilizado um modelo de superfície cinza para as paredes do reator além da supressão dos efeitos multifásicos assim como a aproximação utilizada para o comprimento característico, possivelmente influenciou de forma considerável nos resultados. As Figuras 19, 20 e 21 apresentam os resultados relativos ao caso 3.

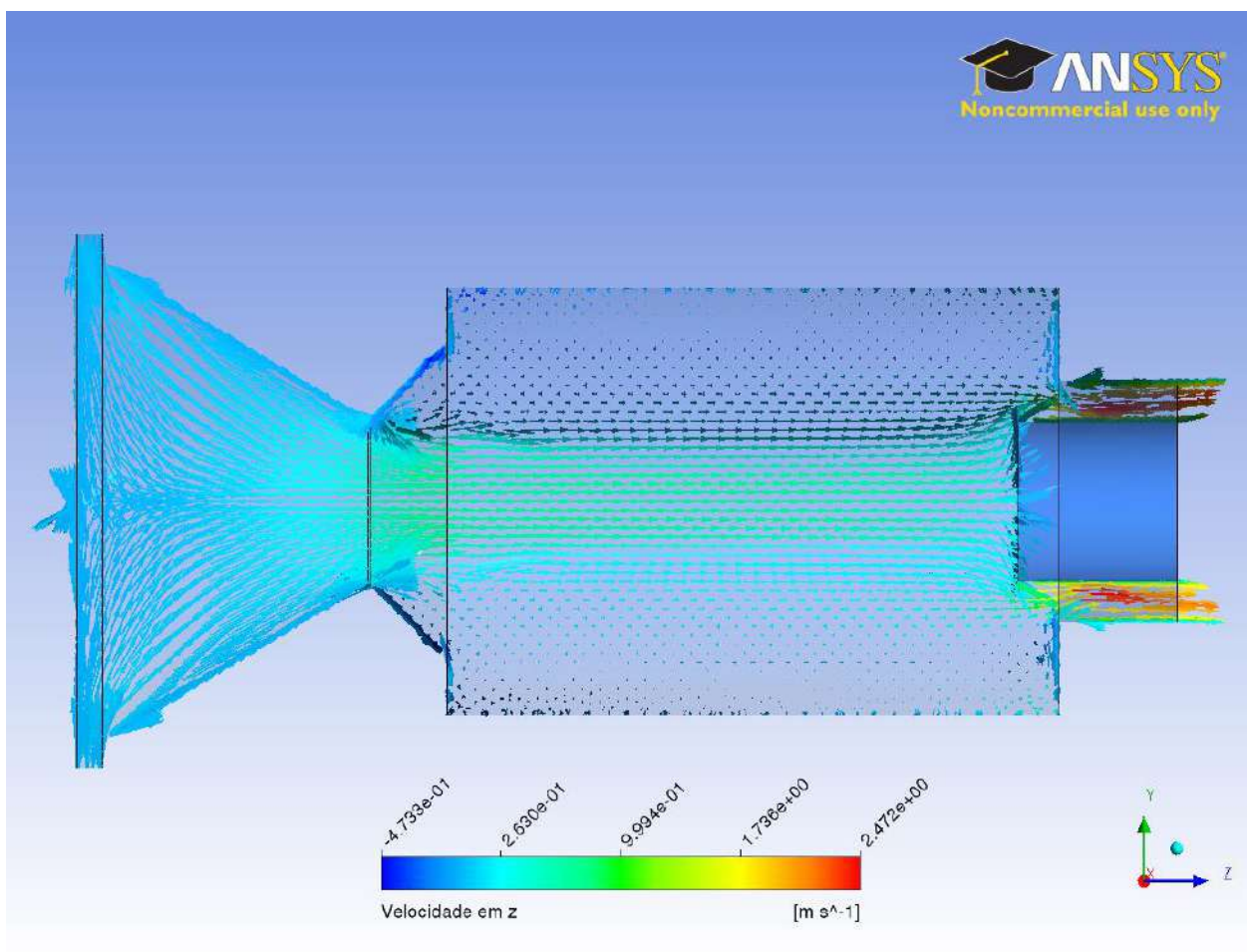


Figura 19 - Gráfico de vetores do perfil de velocidades médias para o caso 3.

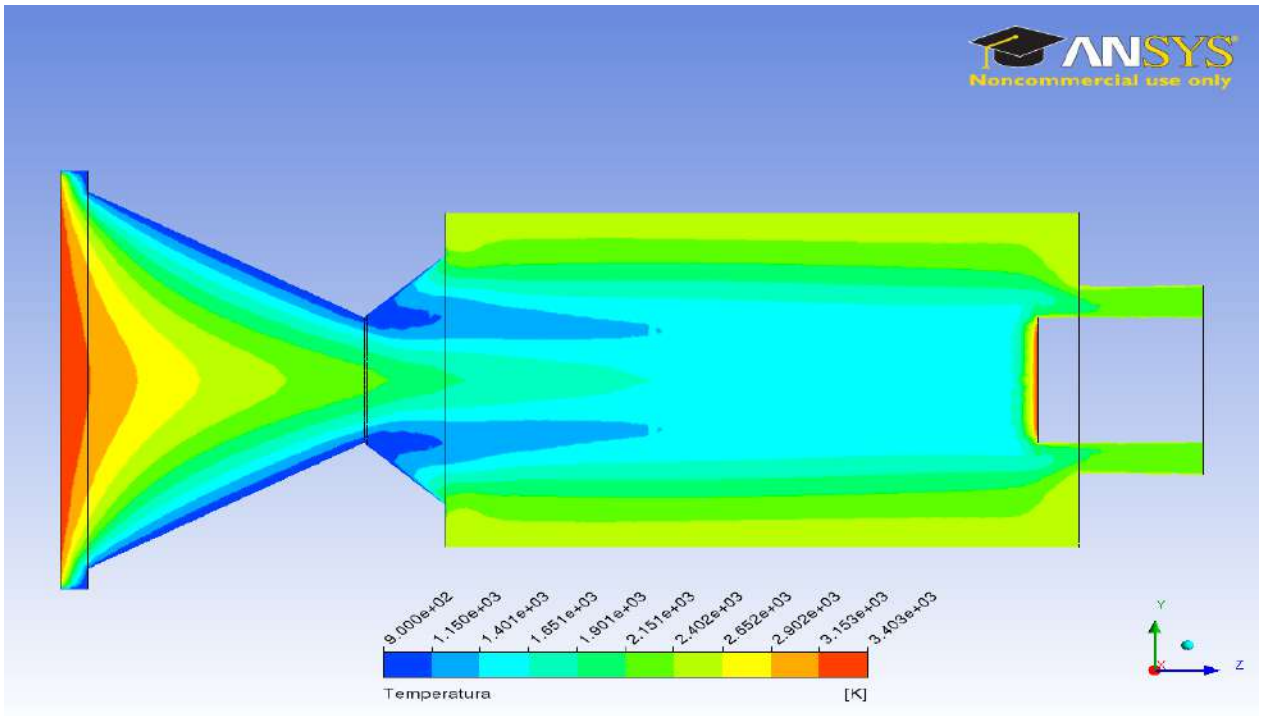


Figura 20 - Gráfico de contorno do perfil de temperaturas médias para o caso 3.

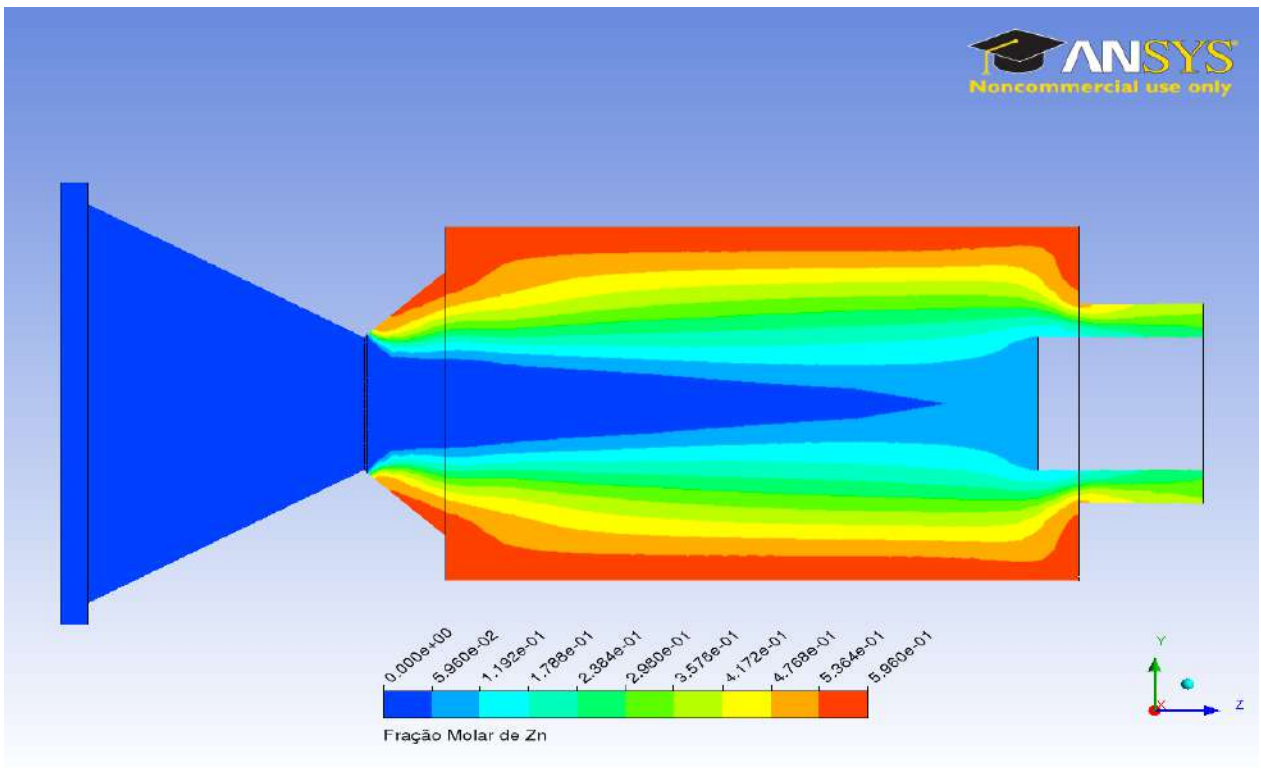


Figura 21 - Gráfico de contorno do perfil de frações molares do zinco na fase gasosa para o caso 3.

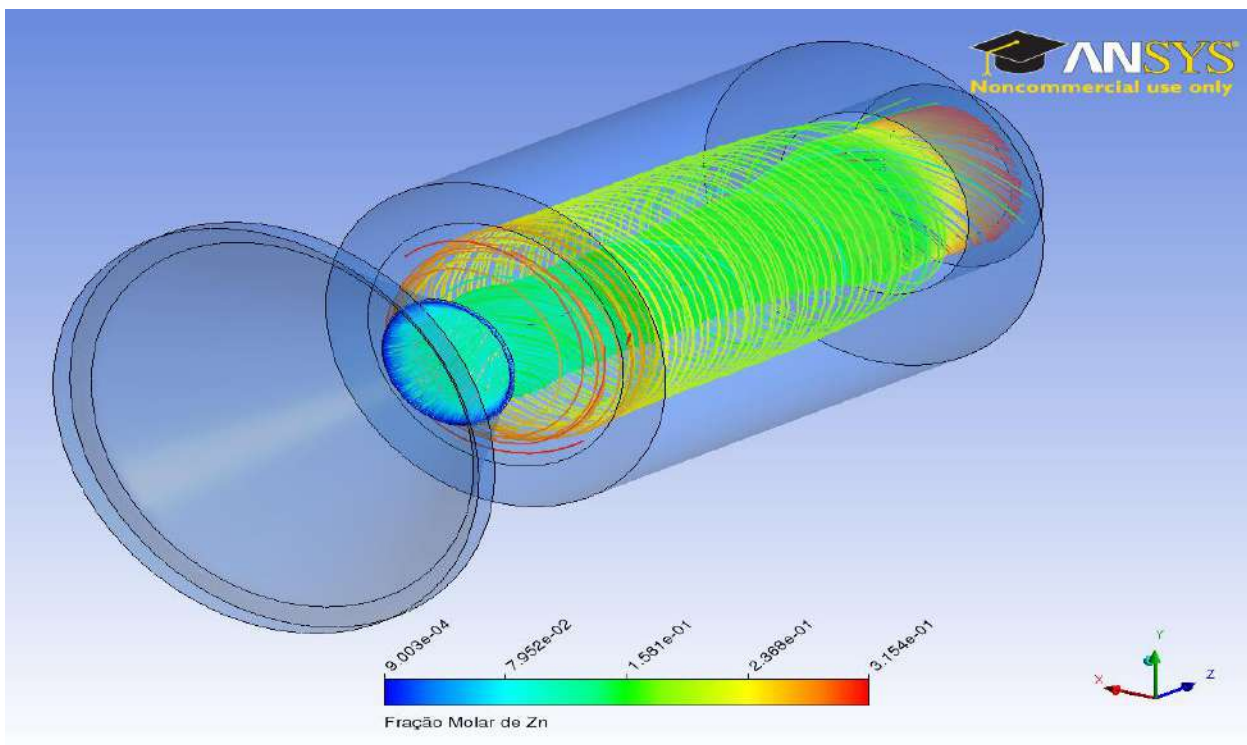


Figura 22 - Linhas de corrente para o caso 3, coloridas de acordo com a fração molar de zinco na fase gasosa.

É possível notar, analisando-se a Figuras 21 e 22, que a concentração de zinco gasoso na região próxima à janela é suficientemente baixa para evitar sua deposição sobre ela, atingindo assim o objetivo de Schunk *et al.* [23]. Apesar do sucesso em evitar a deposição de produto na janela, o projeto do reator possui uma dificuldade bastante aparente com a remoção do produto formado, conforme pode ser visualizado na Figura 21.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Neste trabalho foram realizadas simulações em regime estacionário para o escoamento de uma mistura gasosa de zinco, oxigênio e argônio no interior de uma cavidade, na presença de um campo de radiação térmica. Os componentes zinco e oxigênio são provenientes de uma reação endotérmica ocorrida nas superfícies do leito da cavidade e juntamente com o argônio, na fase gasosa, formam um meio considerado não participante por hipótese, em relação ao campo radiante.

O objetivo principal foi avaliar os efeitos da inserção da radiação térmica no modelo desenvolvido por Schunk *et al.* [23], assim como a perda de calor por condução nas camadas de isolamento térmico e em consequência disso avaliar a hipótese de a geometria utilizada ser a ótima para o reator mesmo após a inclusão desses efeitos. A geometria foi avaliada com base na fração molar de zinco na região próxima à janela; caso a fração molar seja baixa naquela zona há uma menor possibilidade de deposição de produto na janela evitando assim a queda na eficiência de transmissão da radiação através da mesma e a sua consequente deterioração.

Os cálculos foram realizados pelo código comercial ANSYS CFX 12.1 após a inserção das condições de contorno, iniciais e dos termos fontes adicionais nas equações da energia e da continuidade para a superfície do leito. Apesar da dificuldade de convergência associada às oscilações causadas pela utilização do método de Monte Carlo, foi possível avaliar os resultados através de uma média para os campos de interesse, resultantes de uma simulação em regime transiente partindo de um resultado já convergido para o caso de temperatura fixa no leito. Os desvios-padrão médios desses campos ficaram dentro de uma faixa razoável, não comprometendo as análises tanto quantitativas quanto qualitativas.

Foi possível notar pelos resultados do caso 3, onde foram inseridas todas as modificações sobre o modelo original, que a presença da radiação térmica influencia de forma considerável o perfil de temperaturas. As temperaturas atingidas foram muito maiores do que nos caso onde a radiação foi omitida, o que levou a uma variação também no perfil de velocidades. As velocidades atingidas foram maiores para maiores temperaturas, o que faz sentido visto que o argônio e conseqüentemente a mistura gasosa foram modelados como gás ideal.

É importante ressaltar que mesmo após as modificações realizadas no modelo original, a geometria funciona conforme o esperado atingindo o objetivo de minimizar a presença dos produtos gasosos na região próxima à janela. Sobre a janela a fração molar de zinco foi nula enquanto que num plano paralelo à janela e a 1 cm de distância em linha reta da mesma, a fração molar máxima de zinco atingida foi de $2,83 \times 10^{-13}$, o que indica que de fato que a janela está protegida contra a deposição de zinco. A geometria da região de entrada da cavidade, formada por uma junção de troncos cônicos e o 2º ponto de injeção de argônio colaboram para a formação de um colchão de gás, composto basicamente pelos produtos gasosos, na região próxima as paredes do leito e devido à velocidade na direção z ser muito maior no centro da cavidade esses produtos ocupam preferencialmente as regiões adjacentes à parede escoando nessa localidade e saindo em concentrações razoáveis nos dutos de saída, localizados numa altura compatível com esta região. Ainda em relação à geometria, é notável que o fato de a entrada da cavidade ser cônica direciona o fluxo de radiação preferencialmente para determinadas regiões do leito, onde a reação pode então ocorrer a taxas maiores. Sendo assim, em determinados pontos a reação ocorre de forma mais lenta, o que faz com que o processo não atinja um máximo de eficiência energética.

Além disso, observa-se que a janela de quartzo atinge temperaturas muito acima de sua temperatura de fusão. Tal efeito é decorrente da sua modelagem, não como janela, mas sim como uma parede na qual há um termo fonte radiante. Este efeito poderia ser atenuado utilizando-se uma melhor modelagem da mesma.

5.2 Sugestões

Conforme observado ao longo deste trabalho, algumas das simplificações adotadas no modelo utilizado para a realização das simulações são falhas. Para uma análise quantitativa mais próxima da realidade, faz-se necessária a implementação de um modelo de radiação onde a fase gasosa seja considerada um meio participante pois a concentração de zinco na fase gasosa é grande e seus efeitos não podem ser desprezados. Além disso, a aproximação das propriedades da mistura pelas propriedades do argônio puro é tão falha quanto à suposição citada anteriormente, pelos mesmos motivos. Portanto é necessário obter correlações que sejam capazes de prever com maior exatidão às propriedades de cada um dos componentes para as condições operacionais em que se encontram.

Além das propriedades da mistura gasosa, há ainda a aproximação feita para o cálculo da quantidade de calor perdida através das camadas de isolamento térmico. Tal cálculo foi realizado baseando-se em um coeficiente global de transferência de calor, partindo do conceito de resistências térmicas. Para uma melhor estimativa da taxa de calor através da superfície do leito, é necessário um maior conhecimento a respeito dos materiais que compõem as camadas de isolante e suas propriedades físicas. Com relação à natureza ablativa da reação, é necessário uma melhor modelagem a respeito da penetração da radiação no leito de partículas de ZnO visto que o valor do comprimento característico aproximado com os dados experimentais pode ter influenciado nos resultados, apesar da comparação com o valor predito pela teoria básica ter sido razoável.

Faz-se necessário também um modelo melhorado para a janela, evitando assim a temperatura extremamente elevada na mesma, o que é irreal. Além disso, um modelo que descreva o transporte e a deposição das partículas sólidas é necessário, principalmente para o estudo de modificações no projeto do reator, visando uma remoção mais eficiente dos produtos gasosos.

Tendo sido realizadas tais alterações sobre o presente modelo é possível que os resultados obtidos através das simulações tornem-se mais próximos à realidade, ajustando-se de forma mais fidedigna aos dados experimentais e servindo como importante fator de decisão para trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

- [1] Abanades, S., Charvin, P., Flamant, G., *Design and Simulation of a Solar Chemical Reactor for the Thermal Reduction of Metal Oxides: Case Study of Zinc Oxide Dissociation*, Chemical Engineering Science 62 (2007) 6323-6333.
- [2] Abanades, S., Charvin, P., Lemont, F., Flamant, G., *Novel Two-Step SnO₂/SnO Water-Splitting Cycle for Solar Thermochemical Production of Hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 6021-6030.
- [3] Abanades, S., Flamant, G., *Thermochemical Hydrogen Production from a Two-Step Solar-Driven Water-Splitting Cycle Based on Cerium Oxides*, Solar Energy 80 (2006) 1611-1623.
- [4] ANSYS, 2009, ANSYS CFX 12.0, <http://www.ansys.com/products/cfx.asp>
- [5] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2002, *Transport Phenomena*, 2^a ed., John Wiley and Sons, Inc.
- [6] Chung, T.J., 2002, *Computational Fluid Dynamics*, Cambridge University Press.
- [7] Dombrovsky, L.A., Tagne, H.K., Baillis, D., Gremillard, L., *Near-Infrared Radiative Properties of Porous Zirconia Ceramics*, Infrared Physics and Technologies 51 (2007) 44-53.
- [8] Fogler, H.S., 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3^a ed., Prentice-Hall, Inc.
- [9] Gstoehl, D., Brambilla, A., Schunk, L.O., Steinfeld, A., *A Quenching Apparatus for the Gaseous Products of the Solar Thermal Dissociation of ZnO*, Journal of Material Sciences 43 (2008) 4729-4736.
- [10] Hauke, G., 2008, *An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, 1^a ed., Springer Science + Business Media.

- [11] Incropera, F.P., Dewitt, D.P., Bergman, T.L., Lavine, A.S., 2008, *Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa*, 6^a ed., LTC S.A.
- [12] Kalogirou, S.A., 2009, *Solar Energy Engineering – Processes and Systems*, 1^a ed., Academic Press.
- [13] Kalos, M.H., Whitlock, P.A., 2004, *Monte Carlo Methods*, 2^a ed., Wiley – VCH.
- [14] Lage, P.L.C., Pinto, J.C.C.S., 1997, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*, Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ.
- [15] Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T., *Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon and Air*, International Journal of Thermophysics 25 (2004) 21-69.
- [16] Maczulak, A., 2009, *Renewable Energy: Sources and Methods*, 1^a ed., Infobase Publishing.
- [17] Müller, R., Lipinski, W., Steinfeld, A., *Transient Heat Transfer in a Directly-Irradiated Solar Chemical Reactor for the Thermal Dissociation of ZnO*, Applied Thermal Engineering 28 (2008) 524-53.
- [18] Müller, R., Steinfeld, A., *Band-Approximated Radiative Heat Transfer Analysis of a Solar Chemical Reactor for the Thermal Dissociation of Zinc Oxide*, Solar Energy 81 (2007) 1285-1294.
- [19] Özerdem, B., *Measurement of Convective Heat Transfer Coefficient for a Horizontal Cylinder Rotating in Quiescent Air*, Int. Comm. Heat and Mass Transfer 27 (2000) 389-395.
- [20] Palumbo, R., Keunecke, M., Möller, S., Steinfeld, A., *Reflections on the Design of Solar Thermal Chemical Reactors: Thoughts in Transformation*, Energy 29 (2004) 727-744.

- [21] Perkins, C., Weimer, A.W., *Likely Near-Term Solar-Thermal Water Splitting Technologies*, International Journal of Hydrogen Technologies 29 (2004) 1587-1599.
- [22] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, 4^a ed., McGraw-Hill Inc.
- [23] Schunk, L.O., Haeberling, P., Wepf, S., Wuillemin, D., Meier, A., *A Receiver-Reactor for the Solar Thermal Dissociation of Zinc Oxide*, Journal of Solar Energy Engineering 130 (2008).
- [24] Schunk, L.O., Lipinski, W., Steinfeld, A., *Ablative heat transfer in a Shrinking Packed-Bed of ZnO Undergoing Solar Thermal Dissociation*, AIChE Journal 55 (2009) 1659-1666.
- [25] Schunk, L.O., Lipinski, W., Steinfeld, A., *Heat Transfer Model of a Solar Receiver-Reactor for The Thermal Dissociation of ZnO – Experimental Validation at 10 kW and Scale-Up to 1MW*, Chemical Engineering Journal 150 (2009) 502-508.
- [26] Shieh, Y.R., Li, C.J., Hung, Y.H., *Heat transfer from a Horizontal Wafer-Based Disk of Multi-Chip Modules*, International Journal of Heat and Mass Transfer 42 (1999) 1007-1022.
- [27] Siegel, R., Howell, J.R., 1992, *Thermal Radiation Heat Transfer*, 3^a ed., Hemisphere Publishing Corporation.
- [28] Smith, J.M., Van Ness, H.C., 1975, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 3^a ed., McGraw – Hill, Inc.
- [29] Steinfeld, A., *Solar Hydrogen Production Via a Two-Step Water-Splitting Thermochemical Cycle Based on Zn/ZnO Redox Reactions*, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 611-619.
- [30] Steinfeld, A., *Solar Thermochemical Production of Hydrogen – A Review*, Solar Energy 78 (2005) 603-615.

[31] Tyner, C.E., Colb, G.J., Geyer, M., Romero, M., *Concentrating Solar Power in 2001 – An IEA/SolarPACES Summary of Present Status and Future Prospects*, SolarPACES, 2001, <http://www.solarpaces.org>

[32] Versteeg, H.K., Malalasekera, W., 1995, *An Introduction to Computational Fluid Dynamic – The Finite Volume Method*, Longman Scientific and Technical.