



Cláudio Emanuel da Cunha Santos Secagem e co-combustão de lamas em leito fluidizado



Cláudio Emanuel da Cunha Santos Secagem e co-combustão de lamas em leito fluidizado

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto PTDC/AAC-AMB/098112/2008, “(Bias-to-soil) Cinzas de biomassa: Características em relação à sua origem, tratamento e aplicação no solo”, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

"Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário"

Albert Einstein

o júri

Presidente

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Vogais

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientador)

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Co-orientador)

Professor Doutor Fernando José Neto Da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro.
(Arguente)

agradecimentos

Ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, pela orientação, apoio, disponibilidade e por todo o acompanhamento ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, agradeço a orientação e disponibilidade sempre prestada durante a realização deste trabalho.

Aos professores do DAO que contribuíram, para a realização deste trabalho.

Um especial obrigado à Elisabete Rodrigues, pelo imenso esforço, dedicação e apoio durante a realização deste trabalho.

À Diana Patoilo um obrigado pelo o apoio, disponibilidade, e ajuda na realização das tarefas nos laboratórios do DAO.

Um especial obrigado ao amigo João Pinto companheiro de “tese”, sempre disponível. À Dina Martins, Joana Silva, Pedro Azevedo também um grande obrigado me ajudarem ao longo destes seis anos.

Aos restantes amigos da UA por contribuírem direta ou indiretamente neste trabalho.

Aos grandes amigos da Guarda um grande obrigado, pelo vosso “apoio de fim de semana”.

Às duas pessoas mais importantes da minha vida, aos meus pais, um profundo obrigado.

A toda a minha família, que invariavelmente me apoiou e ajudou sempre que precisei especialmente aos meus tios (Manelito, Tila, Imelda), os Primos que estiveram sempre presentes.

Por último quero agradecer especialmente à Leonilde Birra, por tudo, sem ela nunca conseguiria chegar onde cheguei. Um pedido de desculpas pela falta de tempo e menos atenção dada.

palavras-chave

Lamas biológicas, biomassa, secagem, combustão, co-combustão, leito fluidizado, cinzas.

resumo

A co-combustão é um processo utilizado na conversão energética de lamas biológicas e biomassa. Embora seja um processo ainda em estudo, já tem algumas aplicações à escala industrial. Neste contexto a tecnologia de leito fluidizado parece ser aquela que apresenta mais vantagens, quer do ponto de vista operacional quer ambiental. No entanto, existem alguns aspetos relacionados com esta tecnologia que necessitam ainda de ser otimizados, nomeadamente os relacionados com as características e gestão das cinzas produzidas.

O processo de co-combustão de lamas biológicas com biomassa pode constituir uma alternativa importante na valorização energética das lamas, caso se consigam obter condições de operação adequadas, e que minimizem problemas operatórios associados à conversão termoquímica das lamas.

Neste trabalho foram realizadas experiências de co-combustão de biomassa florestal e lamas biológicas num leito fluidizado à escala piloto. Foi estudado também o processo de secagem da biomassa florestal e das lamas. A biomassa florestal usada foi a estilha produzida a partir de resíduos do abate de eucalipto e as lamas biológicas usadas tiveram origem no tratamento biológico de um efluente industrial de uma indústria de pasta de papel. Após secagem ao ar para ambos os tipos de biomassa, realizaram-se as experiências de combustão no leito fluidizado. Foram caracterizadas as condições de operação do leito fluidizado, nomeadamente em termos da distribuição de temperatura e pressão ao longo da câmara de combustão, e concentração de O₂, CO₂ e CO nos gases de exaustão.

Foi realizada a caracterização físico química das cinzas de fundo e volantes. A análise das cinzas por Fluorescência de Raio-X (FRX) mostrou que as cinzas de fundo são compostas essencialmente por Si, e que as cinzas volantes apresentam o Ca como principal elemento químico. Do processo de lixiviação das cinzas com água destilada resulta uma solução alcalina (pH>12) e com condutividade na gama 10,42 mS e 12,46 mS para as cinzas de fundo e 11,89 mS e 21,80 mS para as cinzas volantes.

Foi também realizado o estudo teórico sobre o efeito da humidade do combustível na energia disponível resultante da conversão energética da biomassa, e foi avaliada a possibilidade de secar as lamas com recurso a calor rejeitado (nos gases de exaustão) do processo de combustão. Concluiu-se que para as condições estudadas, o processo deixa de ser autotérmico a 800°C para um teor de humidade da mistura de 60%, a que corresponde a fração de 0,785 de lamas na mistura. Para as condições estudadas verificou-se que o caudal de lamas que se poderia secar é igual 0,843 kg/h, o que representa 49,5% da massa de lamas da mistura combustível alimentada na câmara de combustão.

keywords

Biologic sludge, biomass, drying process, combustion, co-combustion, fluidized bed, ash.

abstract

Co-combustion, or co-firing, as is a process used for energetic conversion of biomass and sewage sludge. Although the process still under study, there are already some applications made at industrial scale. In this context, fluidized bed technology seems to have the most advantages from environmental and operational point of view. However, there are some aspects related to this technology that still need to be optimized, including those related to the characteristics and management of the resulting ash.

The process of co-firing forest biomass residues with sewage sludge may become an important alternative for energetic valorization of the sewage sludge, once appropriate operating conditions are achieved, thus minimizing operating and environment problems related to the thermochemical conversion of the sewage sludge..

Co-firing experiments of forest biomass residues and sewage sludge were performed in a pilot-scale fluidized bed combustor. It was also studied the drying process of the forest biomass and sewage sludge. The forest biomass used consisted of chips produced from forest biomass residues resulting from eucalyptus logging activities and biological sewage sludge from a pulp and paper industry. After air drying of both types of biomass, combustion experiments in the fluidized bed were performed. The operating conditions were characterized, namely for temperature and pressure distribution along the combustion chamber, and O₂, CO₂ and CO concentration in the exhaust gases.

Physical-chemical characterization of bottom ash and fly ash was performed. X-Ray Fluorescence (XRF) analysis of the ash samples revealed that bottom ash are mainly composed of Si, and the main chemical element in fly ash is Ca. From the leaching with distilled water results an alkaline solution (pH> 12) and with conductivity values between 10.42 mS and 12.46 mS for bottom ash and 11,89 mS and 21.80 mS for fly ash.

It was also performed the theoretical evaluation of the influence of the moisture content of the fuel on the available energy from the combustion process, and evaluated the feasibility of drying the sewage sludge with heat rejected (in the flue gases) from the combustion process. For the studied conditions, the process is no longer auto thermic at 800 ° C to a mixture with a moisture content of 60 %, corresponding to the fraction of the mixture of sludge 0.785 . For the studied conditions it was estimated that the mass flow rate of sewage sludge that could be dried was 0.843 kg/h, corresponding to 49,5 % of the mass of fed to the combustion chamber.

ÍNDICE

Índice.....	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas.....	vi
Lista de abreviaturas.....	viii
Nomenclatura química	x
Nomenclatura	xii
1 Introdução	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Objetivos do trabalho.....	3
1.3 Organização do trabalho	3
2 Estado da arte	5
2.1 Biomassa	5
2.1.1 Biomassa disponível para fins energéticos	6
2.1.2 Características da biomassa	8
2.1.3 Enquadramento legal para o uso de biomassa como fonte energética.....	9
2.2 Lamas biológicas.....	10
2.2.1 Enquadramento legal	11
2.2.2 Características das lamas	13
2.2.3 Lama biológica disponível para valorização energética.....	14
2.2.4 Integração dos processos de secagem no pré-tratamento de lamas.....	15
2.3 Caracterização físico-química dos combustíveis.....	16
2.3.1 Composição elementar (C,H,N,O,S).....	17
2.3.2 Teor de humidade	17
2.3.3 Teor de cinzas	18
2.3.4 Carbono fixo e voláteis.....	19
2.3.5 Poder calorífico	20
2.3.6 Teor em metais alcalinos.....	21
2.4 Tecnologias de combustão	21
2.4.1 Forno rotativo.....	21
2.4.2 Grelhas	23
2.4.3 Reator de leito fluidizado	24
2.4.4 Leito fluidizado borbulhante e circulante	26
2.5 Condições operatórias na combustão em leito fluidizado	27
2.5.1 Velocidade mínima de fluidização	27
2.5.2 Excesso de ar	28
2.5.3 Efeito da pressão e temperatura.....	29

2.6	Co-combustão de lamas e biomassa	29
2.7	Resíduos gerados durante a combustão.....	31
2.7.1	Características das cinzas resultantes da combustão	31
2.7.2	Problemas associados às cinzas na co-combustão	32
2.8	Tecnologias de despoeiramento.....	33
2.8.1	Ciclones e multi-cilones.....	33
2.8.2	Filtro de mangas	35
3	Trabalho experimental	37
3.1	Infraestrutura experimental.....	37
3.1.1	Sistema reativo	40
3.1.2	Alimentação de biomassa e lamas	40
3.1.3	Calibração dos alimentadores	41
3.1.4	Alimentação de ar	42
3.1.5	Unidade de arrefecimento	43
3.2	Sistema de amostragem e análise gasosa.....	44
3.3	Operação da instalação.....	45
3.4	Caracterização dos combustíveis	46
3.4.1	Composição química dos combustíveis.....	46
3.4.2	Preparação dos combustíveis	47
3.4.3	Referências usadas na secagem dos combustíveis.....	49
3.5	Leito do reator.....	50
3.6	Condições na realização das experiências de combustão e co-combustão.....	53
3.7	Sistema de despoeiramento	53
3.8	Caracterização e tratamento dos leitos usados.....	55
4	Resultados e Discussão	57
4.1	Curvas de secagem das lamas.....	57
4.2	Curvas de secagem da biomassa.....	59
4.3	Experiências de co-combustão de biomassa e lamas	60
4.3.1	Temperatura e pressão no reator de leito fluidizado	60
4.3.2	Composição dos gases de combustão	63
4.3.3	Tempo de residência dos gases de combustão	65
4.3.4	Condições de operação do ciclone.....	66
4.4	Caracterização das cinzas de fundo e volantes	67
4.4.1	Distribuição granulométrica do leito.....	67
4.4.2	Tratamento das cinzas	68
4.4.3	Lixiviados.....	69
4.4.4	Caracterização dos elementos Solúveis	71
4.4.5	Caracterização química das cinzas antes e após a lixiviação.....	72
5	Estudo da secagem.....	74

5.1	Balanço de massa.....	74
5.1.1	Composição dos componentes da mistura combustível.....	74
5.1.2	Ar de combustão.....	75
5.1.3	Composição dos produtos de combustão.....	76
5.2	Efeito da humidade do combustível no aproveitamento energético.....	78
5.2.1	Efeito da humidade simulado com as condições experimentais.....	79
5.3	Balanço energético da combustão.....	80
5.4	Balanço energético de um secador de lamas.....	85
5.4.1	Condições para a simulação de secagem.....	86
5.4.2	Balanço mássico.....	87
5.4.3	Cálculo do caudal mássico de lamas.....	89
6	Conclusões e sugestões.....	91
6.1	Conclusões sobre os resultados obtidos.....	91
6.2	Sugestões de trabalhos futuros.....	93
	Referências bibliográficas.....	95
Anexo A	Cálculos de resultados.....	101
A.1	Determinação do poder calorífico dos combustíveis.....	101
Anexo B	Procedimento de Análises.....	102
B.1	Determinação do teor de humidade.....	102
B.2	Determinação do teor de cinza.....	103
B.3	Tratamento das amostras dos leitos usados por lixiviação com água.....	105
B.4	Fluorescência raio-X.....	112
Anexo C	Dados referentes à secagem.....	114
Anexo D	Tempo de residência de gases de combustão.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 – Uso de energia comercializada no Mundo, 1990-2035. Fonte: (E.I.A., 2010)	2
Figura 2-1 - Esquema de um sistema de combustão em forno rotativo operando em contracorrente. 1 – Câmara de combustão rotativa; 2 – Frente da câmara de combustão; 3 – Traseira da câmara de combustão; 4 – Fonte de Ignição; 5 – Entrada de ar primário; 6 – Câmara do queimador de cinzas; 7 – Recetor de cinzas; 9 – Alimentador de combustível/resíduo; 10 – Recetor de combustível/resíduo; 11 – Saída de cinzas; 12 – Exaustão de gases de combustão. Fonte: adaptado de www.jeag.com.	22
Figura 2-2 - Típica estrutura de um sistema de grelhas (grelha recíproca para a queima de RSU) (Yin et al., 2008).....	23
Figura 2-3 – Representação esquemática do reator de leito fluidizado borbulhante (esquerda) e de leito fluidizado circulante (direita). (Adaptado de Loo and Koppejan (2008)).....	26
Figura 2-4 - Aspeto geral de um ciclone (à esquerda) e de um multi-ciclone (à direita). (Adaptado de (Loo and Koppejan, 2008)).	35
Figura 2-5 - Filtro de mangas com sistema de batimento mecânico (à esquerda) e filtro de mangas com fluxo de ar (à direita). Fonte: Adaptado de (Loo and Koppejan, 2008).	36
Figura 3-1 - Sistema experimental de combustão – aspeto do reator à escala piloto.....	38
Figura 3-2 – Representação esquemática do sistema experimental piloto. Legenda: Linha Tracejada – Circuito elétrico, Linha Contínua – Circuito Pneumático, A – Sistema de aquecimento do ar primário, B - Leito de areia, C – Nível de controlo dos sólidos do leito, D – Local de descarga dos sólidos do leito, E – Silo de descarga dos sólidos do leito, F – Queimador do gás propano, G – Pórtico para a visualização da superfície do leito, H – Medidor de fluxo de ar (primário e secundário), I – Unidade de Controlo e Comando (UCC2), J – Alimentadores de Biomassa, K – Sonda de amostragem de gás arrefecida com água, L, M, P, Q – Unidades de comando e distribuição de gás (UCD0, UCD1, UCD2, UCD3), N – Bomba de amostragem gasosa, O – Unidade de condensação do gás para a remoção da humidade, R, S, T, U, V, W – Analisadores automáticos de gás, X – Unidade de comando eletrónica (UCE1), Y – Computador de aquisição data e sistema de controlo e Z – Canal de exaustão para o ciclone.....	39
Figura 3-3 - Sistema de alimentação dos combustíveis, o alimentador de lamas (à esquerda) e o alimentador de biomassa (à direita).....	41
Figura 3-4 - Caudal mássico ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) em função do valor do indicador do controlador de velocidade para os alimentadores de lama (a esquerda) e biomassa (a direita).	42
Figura 3-5 – Curvas de calibração ($P@0,8$ bar) de rotâmetros para a medição do ar primário (à esquerda) e secundário (à direita), instalados na UCC2.	43
Figura 3-6 – Torre de arrefecimento do sistema de refrigeração do reator de leito fluidizado (à esquerda) sonda de amostragem com condensados (à direita).	44

Figura 3-7 - Sistema de amostragem e análise gasosa (à esquerda) parte anterior de uma sonda de amostragem (à direita).....	45
Figura 3-8 - Aspeto dos combustíveis usados após as etapas de pré-tratamento para redução de tamanho e secagem, biomassa florestal (à esquerda), lamas biológicas (à direita).	48
Figura 3-9 – Destroçador usado para produzir estilha a partir de resíduos de biomassa florestal. .	49
Figura 3-10 - Análise da distribuição granulométrica do leito usado.	51
Figura 3-11 – Sistema de despoeiramento utilizado nas experiências de combustão de biomassa no leito fluidizado.....	54
Figura 4-1 - Curvas de secagem de lamas secundárias (LS) em a) secagem de tabuleiros meios interior (LSMI) e exterior (LSME) e em b) secagem de tabuleiros cheios interior (LSCI) e exterior (LSCE).	58
Figura 4-2 - Curvas de secagem de lamas secundárias (LS) comparação entre a secagem em aglomerados (LSA) e grânulos (LSG).	59
Figura 4-3 – Curvas de secagem de biomassa, comparação entre a secagem com tabuleiros cheios e localizados no interior (BCI) e no exterior (BCE) do laboratório (à esquerda) e secagem com tabuleiros meios no interior (BMI) e no exterior (BME) do laboratório (à direita).	60
Figura 4-4 – Perfis de pressão e temperatura obtidos a partir dos três ensaios de combustão (CLB ₁ , CLB ₂ E CLB ₃).....	62
Figura 4-5 – Composição dos gases de exaustão, analisados a 220 cm correspondentes a CLB ₁ , CLB ₂ e CLB ₃	64
Figura 4-6 – Análise granulométrica dos leitos usados resultantes das experiências de combustão	68
Figura 4-7 – Representação gráfica da condutividade e do pH durante a lixiviação das amostras de partículas do leito relativas aos diferentes ensaios de combustão realizados.	69
Figura 4-8 – Massa total de elementos solúveis (Cl-, P, K, Na, Mg, Ca) removidos por lixiviação com água, por unidade de massa, de cinza de fundo (à esquerda) e volante (à direita).	71
Figura 4-9 – Composição química das amostras, determinada por FRX, do leito original, cinzas de fundo e volantes não lixiviadas.	72
Figura 4-10 – Composição química das amostras, determinada por FRX, do leito original e cinzas volantes lixiviadas e não lixiviadas.....	72
Figura 4-11 – Composição química das amostras, determinada por FRX, do leito original e cinzas de fundo lixiviadas e não lixiviadas.	73
Figura 5-1 - Representação gráfica entre o aumento de abundância de lamas e respetiva energia útil calculada	85
Figura 5-2 – Esquema do balanço mássico.	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 – Distribuição da área florestal por espécies em Portugal. Fonte: (AFN, 2010).....	7
Tabela 2-2 – Características típicas de lamas domésticas (base tal e qual). Fonte: (Werther and Ogada, 1999).....	13
Tabela 2-3 – Características das lamas biológicas primárias e secundárias, provenientes do tratamento de uma indústria de pasta e papel. Fonte: (Ribeiro et al., 2010)	14
Tabela 2-4 – Alguns exemplos de teores de humidade de alguns resíduos. (Fonte: (Matos, 2007))	16
Tabela 2-5 – Composição elementar típica dos combustíveis derivados da biomassa, através da compilação da literatura e características médias, típicas de várias amostras de lamas. Fonte: (Jenkins et al., 1998), (Quaak, 1999), (Khan et al., 2009) e (CEN/TR 13767, 2004)	17
Tabela 2-6 – Características químicas das cinzas (expressas em percentagem mássica) de lamas biológicas e biomassa, determinadas por fluorescência de raio-x.	18
Tabela 2-7 - Média de poder calorífico, análise próxima e imediata de alguns tipos de combustíveis em percentagem mássica. Fonte: (Spliethoff et al., 2000) e (Telmo et al., 2010).....	19
Tabela 2-8 – Composição química (determinada por fluorescência de raio-X) das cinzas volantes e de fundo obtidas durante experiências de combustão e co-combustão de lamas e biomassa (%massa bs).	32
Tabela 3-1 – Caracterização química dos combustíveis usados nas experiências de combustão. ...	47
Tabela 3-2 - Conjunto de referências para a secagem de lamas e biomassa, em tabuleiros de alumínio ao ar.	50
Tabela 3-3 - Características físicas das partículas do leito usado.	51
Tabela 3-4 - Parâmetros operacionais do gás de combustão.....	51
Tabela 3-5 - Valor obtido para a velocidade mínima de fluidização e respetivo Reynolds associado.	52
Tabela 3-6 - Parâmetros usados para o cálculo da relação entre a velocidade mínima de fluidização e a velocidade de fluidização	52
Tabela 3-7 - Referências dos ensaios de combustão (caudais em btq).....	53
Tabela 3-8 Métodos utilizados para análise de alguns elementos químicos nas soluções de lixiviação das cinzas.	55
Tabela 3-9 - Referências das amostras relativas à caracterização química.....	56
Tabela 4-1 – Tempo de residência dos gases (em segundos) na câmara de combustão do leito fluidizado.....	65
Tabela 4-2 – Condições de operação do ciclone.	67
Tabela 4-3 – Valores da condutividade e pH médios durante a lixiviação, de água destilada (usada na lixiviação) e do leito virgem.....	70
Tabela 5-1 - Análise elementar dos combustíveis.....	74

Tabela 5-2 - Composição elementar ponderal da mistura combustível (F)	75
Tabela 5-3 – Necessidades atuais de ar de combustão (z=50 %)	76
Tabela 5-4 - Balanço mássico à co- combustão.	78
Tabela 5-5 - Componentes e humidade dos componentes da mistura combustíveis simuladas. ...	79
Tabela 5-6 - Razões mássicas de humidade e PCI's da mistura combustível em base seca	79
Tabela 5-7 - Capacidade calorífica média dos gases de combustão para a temperatura de 298 K (Adaptado de (Spiers, 1977)).....	81
Tabela 5-8 - Energia dos reagentes.	81
Tabela 5-9 – PCI do carbono à temperatura de referência e capacidade calorífica média dos gases de combustão, cinza e escória, para a temperatura de 1073 K. (Adaptado de (Spiers, 1977)).	82
Tabela 5-10 - Energia dos produtos calculada para os ensaios experimentais.....	82
Tabela 5-11 - Energia perdida calculada para os três ensaios.	83
Tabela 5-12 - Energia útil (H _{útil}) calculada	83
Tabela 5-13 - Energia útil (H _{útil}) calculada, com combustível seco	84
Tabela 5-14 – Relação entre abundância de lamas, respetivo teor médio de humidade e a energia útil calculada.	84
Tabela 5-15 – Condições do efluente à entrada e à saída do secador.	86
Tabela 5-16 - Capacidade calorífica média de gases puros (J.kg-1.K-1) para a temperatura de referência T°= 298 K. (Extraído e adaptado de (Spiers,1977)	86
Tabela 5-17 - Condições das lamas à entrada e saída do secador.	89
Tabela 5-18 – Valores de caudal de lamas arbitrado Ls _{Arb} e caudal de lamas Ls _{Calc}	90

LISTA DE ABREVIATURAS

AFBC	Atmospheric Fluidized Bed Combustion
ASTM	American Society for Testing and Materials
B CE	Biomassa num tabuleiro com a sua capacidade total no exterior do laboratório
B CI	Biomassa num tabuleiro com a sua capacidade total no interior do laboratório
B ME	Biomassa num tabuleiro com metade da capacidade no exterior do laboratório
B MI	Biomassa num tabuleiro com metade da capacidade no interior do laboratório
CFBC	Circulating Fluidized <i>Bed</i> Combustion
CLB ₁	Caudal de alimentação de lamas (100 %)
CLB ₂	Caudal de alimentação de lamas (60 %) e biomassa (40 %)
CLB ₃	Caudal de alimentação de lamas (40 %) e biomassa (60 %)
CLF	Combustão em leito fluidizado
DAO	Departamento de ambiente e ordenamento
EIA	Energy Information Administration
ETAI	Estação tratamento de águas industriais
ETAR	Estação tratamento águas residuais
EU	União Europeia
EUA	Estados Unidos da América
FER	Fontes de Energia Renovável
GEE	Gases de efeito de estufa
HC	Hidrocarbonetos
LER	Lista europeia de resíduos
LF	Leito fluidizado
LFB	Leito fluidizado borbulhante
LFC	Leito fluidizado circulante
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
LS	Lamas secundárias
LV	Leito virgem
OEM	Original equipment manufacturer
PCI	Poder calorífico inferior [MJ kg ⁻¹ R]
PCS	Poder calorífico superior [MJ kg ⁻¹ R]
PEAASAR II	Plano estratégico de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais
PET	Politereftalato de etileno
PFBC	Pressurized Fluidized Bed Combustion
PGL	Plano de gestão de lamas
RCM	Resolução de conselho de ministros

RSU	Resíduo sólido urbano
UCC2	Unidade de controlo e comando 2
VMA	Valor máximo admitido

NOMENCLATURA QUÍMICA

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
C	Carbono
Ca	Cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Cd	Cádmio
CH ₄	Metano
Cl	Cloro
Cl ⁻	Cloretos
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Crómio
Cu	Cobre
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
H	Hidrogénio
H ₂ O	Água
K	Potássio
K ₂ O	Óxido de potássio
Mg	Magnésio
MgO	Óxido de magnésio
MnO ₂	Dióxido de manganês
N	Azoto
Na	Sódio
Na ₂ O	Óxido de sódio
NH ₃	Amoníaco
Ni	Níquel
NO _x	Óxidos de azoto
O	Oxigénio
P	Fósforo
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
Pb	Chumbo
PO ₄ ^{-P}	Fosfato
S	Enxofre
Si	Sílica
SiO ₂	Dióxido de sílica

SO_3	Trióxido de enxofre
SO_x	Óxidos de enxofre
TiO_2	Dióxido de titânio
Zn	Zinco

Nomenclatura

A_{entrada}	Área de entrada do ciclone	$[m^2]$
A_{reator}	Área do reator	$[m^2]$
$A_{\text{secção}}$	Área da secção de entrada do ciclone	$[m^2]$
CLB_1	Caudal de alimentação de lamas (100 %)	$[kg.h^{-1}]$
CLB_2	Caudal de alimentação de lamas (60 %) e biomassa (40 %)	$[kg.h^{-1}]$
CLB_3	Caudal de alimentação de lamas (40 %) e biomassa (60 %)	$[kg.h^{-1}]$
cp_A	Calor específico ar combustão	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
cp_C	Calor específico do carbono	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_F	Calor específico do combustível	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_{GS}	Calor específico do gás seco	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_{GSE}	Calor específico a pressão constante de um gás seco à entrada do secador	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_{GSF}	Calor específico a pressão constante de um gás seco à saída do secador	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_{H_2O}	Calor específico da água	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_{Ls}	Calor específico a pressão constante da lama secundária	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_{VE}	Calor específico médio a pressão constante de água líquida referido a T^0	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_{VF}	Calor específico a pressão constante de um gás seco à entrada do secador	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_w	Calor específico a pressão constante da água líquida	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
cp_z	Calor específico das cinzas	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
dp_{RR}	Diâmetro médio representativo Rosin Rammler	$[mm]$
$G_{m_{A,c}}$	Caudal mássico do ar de combustão	$[kg \text{ ar}.s^{-1}]$
G_{mS}	Caudal mássico do efluente gasoso seco	$[kg.s^{-1}]$
G_{mSE}	Caudal mássico de efluente gasoso seco à entrada do secador	$[kg.s^{-1}]$
G_{mSF}	Caudal mássico de efluente gasoso seco à saída do secador	$[kg.s^{-1}]$
G_v	Caudal volumétrico de gás nas condições P,T definidas	$[m^3.s^{-1}]$
$G_{v_{A,c}}$	Caudal volumétrico de ar de combustão	$[m^3.s^{-1}]$
h	Altura	$[m]$
H_{perdido}	Energia perdida	$[J.kg^{-1} F]$
H_{produtos}	Energia dos produtos	$[J.kg^{-1} F]$
$H_{\text{reagentes}}$	Energia dos reagentes	$[J.kg^{-1} F]$
$H_{\text{útil}}$	Energia útil	$[J.kg^{-1} F]$
h_{wv,T^0}	Calor latente de vaporização da água à temperatura T	$[J.kg^{-1}]$
LS_{calc}	Caudal de lama a secar no secador de lama	$[kg/h]$
LS_{in}	Caudal de lamas à entrada do secador	$[kgLs.s^{-1}]$

\dot{m}	Caudal mássico de combustível	[g/min]
M_i	Massa molar do componente i	[kg kmol ⁻¹]
n_i	Número de moles da espécie gasosa i	[kmol]
P	Pressão	[Pa]
P_{op}	Pressão operação	[Pa]
P_{PTN}	Pressão de referência	[Pa]
$Q_{actual, PTN}$	Caudal operacional de ar nas condições de P,T normais	[m ³ s ⁻¹]
$Q_{ar, PTN}$	Caudal de ar de calibração nas condições P,T normais	[Lar.min ⁻¹] (PTN)
R	Constante dos gases perfeitos	[J.kmol ⁻¹ .K ⁻¹]
r	Razão estequiométrica	[-]
$R_{ep,mf}$	Numero de Reynolds mínimo de fluidização	[-]
\dot{S}_F	Caudal mássico de combustível	[kgF s ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
T^0	Temperatura de referência	[K]
T_{PTN}	Temperatura de referência nas condições PTN	[K]
u_f	Velocidade de fluidização	[m s ⁻¹]
u_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	[m s ⁻¹]
$W_{A,F}$	Necessidade atual de ar de combustão	[kgA.kgF ⁻¹]
$W_{a,F}$	Necessidade atual de oxigénio	[kgO ₂ esteq.kgF ⁻¹]
w_{CE}	Fração de carbono na escória	[kgC.kg ⁻¹ e]
w_{Cv}	Fração de carbono nos volantes	[kgC.kg ⁻¹ v]
W_{GS}	Razão de gases secos no combustível	[kgGS.kg F ⁻¹]
w_{iH}	Fração do componente i na mistura	[kgi.kg ⁻¹ H]
w_{jF}	Fração do componente j no combustível	[kgj.kgF ⁻¹]
w_{iF}	Fração mássica da espécie i no combustível	[kgi kgF ⁻¹]
$W_{s,F}$	Necessidade estequiométrica de ar	[kgO ₂ esteq.kgF ⁻¹]
W_{vA}	Razão mássica do vapor de água no ar de combustão	[kgH ₂ O.kg ⁻¹ arseco]
W_{vE}	Razão mássica de vapor no efluente à entrada	[kgH ₂ O.kgF ⁻¹]
W_{vF}	Razão mássica de vapor no efluente à saída do secador	[kgH ₂ O.kgF ⁻¹]
W_{wF}	Razão mássica da humidade no combustível em base seca	[kgH ₂ O.kgF ⁻¹]
w_{wF}	Teor de humidade do combustível	[kgH ₂ O.kgF ⁻¹]
w_{wH}	Teor de humidade da mistura em base tal e qual	[kgH ₂ O.kg H ⁻¹]
W_{wR}	Razão mássica de água na secagem de combustíveis	[kgH ₂ O.kgR ⁻¹]
w_{wi}	Teor de humidade do componente i	[kgH ₂ O.kg i btq]
W_{wIN}	Humidade das lamas à entrada do secador	[kgH ₂ O.kg ⁻¹ Ls in]
W_{wOUT}	Humidade das lamas à saída do secador	[kgH ₂ O.kg ⁻¹ Ls out]
w_{ZE}	Fração de cinzas na escória	[kgZ kg ⁻¹ E]
w_{ZF}	Fração de cinzas no combustível	[kgZ kg ⁻¹ F]
w_{Zv}	Fração de cinzas nos volantes	[kgC kg ⁻¹ v]

$Y_{s,i}$	Fração molar da espécie i	[mol.mol ⁻¹]
z	Excesso de ar	[%]

Símbolos Gregos

μ_G	Viscosidade do gás	[kg.m ⁻¹ .s ⁻¹]
ϕ	Esfericidade	[-]
ε	Fração de espaços vazios	[-]
Δp	Perda de carga	[cm H ₂ O]
Δt	Intervalo de tempo	[s]
ρ	Densidade	[kg.m ⁻³]
τ	Tempo de residência	[s]

Índices

F –	Base seca
H –	Base tal e qual
GS –	Gás seco
In –	Entrada
Out –	Saída
op –	Operação

1 INTRODUÇÃO

No decorrer das últimas décadas irromperam, com relativa velocidade, várias tecnologias e novas indústrias culminando em melhorias na qualidade de vida das populações acompanhando assim um crescimento populacional e um aumento expressivo no consumo de serviços e bens, conduzindo a uma crescente produção de resíduos e a um aumento correspondente de consumo de energia. O resultado inevitável deste conjunto de fatores culminou numa crise de energia, a nível mundial, com necessidade de procurar uma série de alternativas à obtenção de energia de forma convencional, os combustíveis fósseis.

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A produção de energia e de produtos energéticos é, na atividade económica, essencial ao progresso e ao bem-estar da sociedade. Contudo, comprova-se hoje em dia que o desenvolvimento atual é essencialmente assente no uso dos recursos energéticos fósseis (carvão, petróleo e gás natural) cujas consequências ambientais estão associadas à emissão para a atmosfera de compostos de enxofre (SO_x), azoto (NO_x), hidrocarbonetos (HC) e partículas, acrescentando ainda as emissões de dióxido de carbono (CO_2), entre outros poluentes, que conduziram assim à degradação contínua da qualidade química da atmosfera (Pereira, 2009).

Ao invés, a energia é vital para o crescimento da economia e desenvolvimento de qualquer país. Desde a revolução industrial, o uso de combustíveis fósseis, em todas as suas formas, domina como fonte principal na produção de energia. Esta situação, originada pelos preços acessíveis, facilidade de utilização e aparente inesgotabilidade dos recursos, manteve-se ao longo dos anos. Hoje, reconhece-se que toda esta situação era ilusória e insustentável e que durante anos se negligenciou a procura de alternativas e se abusou dos consumos, debilitando perigosamente as reservas e provocando danos ambientais dificilmente recuperáveis.

Com a crescente instabilidade socioeconómica, provocada pelo aumento dos preços das matérias-primas e as consequências ambientais que advêm da queima deste tipo de combustível, procura-se encontrar novas fontes de energia mais limpas e processos mais eficientes, cuja fatura económica e ambiental, a pagar não seja tão elevada (Pereira, 2009).

Esta instabilidade que se tem sentido na última década irá permanecer, como pode visualizar-se na Figura 1-1. A projeção feita pela EIA para 2035 verifica a tendência que nos atinge, a dependência dos combustíveis fósseis, mas revela uma tendência que importa realçar, o incremento significativo da produção de energia a partir de fontes renováveis.

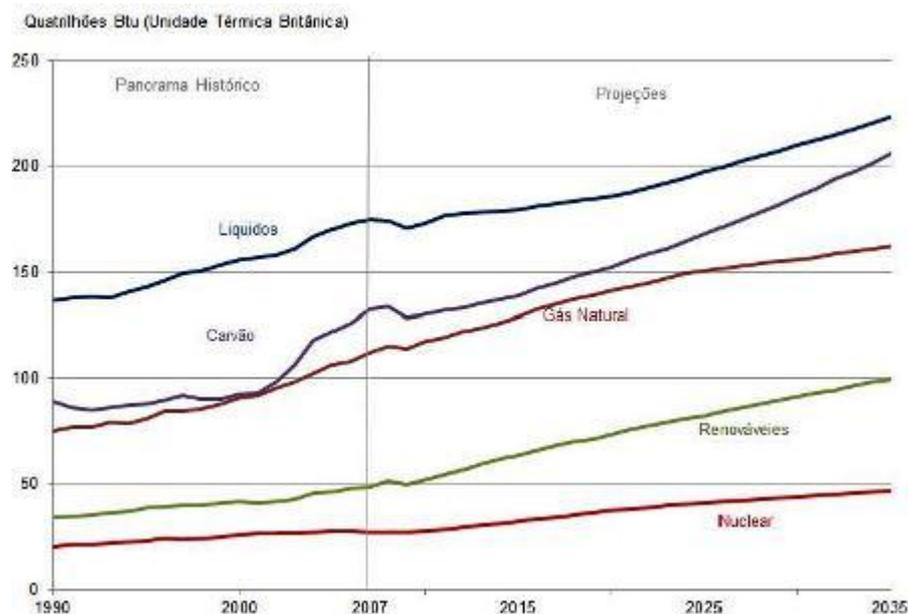


Figura 1-1 – Uso de energia comercializada no Mundo, 1990-2035. Fonte: (E.I.A., 2010)

Relativamente às fontes de energia fósseis, assiste-se à redescoberta do gás natural e à gestão mais rigorosa do petróleo e do carvão. O uso de energias renováveis é visto, agora como uma prioridade, sendo dedicados largos fundos e meios de investigação ao desenvolvimento da sua utilização.

A nível europeu, os recursos energéticos renováveis são, ainda, uma componente de pequena dimensão no total da energia consumida, mas existe o objetivo de, até 2020, constituírem no mínimo 18 % das origens de energia necessárias (Silva, 2009).

A utilização de outras fontes de energia como a hídrica, eólica, solar, geotérmica e das ondas, tem vindo a ser divulgada. No contexto das energias renováveis, a biomassa constitui uma alternativa que a curto e médio prazo, poderá contribuir significativamente para o aumento de produção energética (eletricidade e combustíveis) de origem renovável, com particular interesse para Portugal.

Atualmente as políticas de desenvolvimento e crescimento das sociedades não se esgotam apenas na aplicação de medidas económicas. Cada vez mais, o crescimento e desenvolvimento das sociedades modernas assentam no equilíbrio entre questões económicas, de proteção e valorização do meio ambiente. Neste contexto, sabendo de antemão que os recursos naturais são finitos, a valorização de algumas fileiras de resíduos surge como uma opção de futuro na gestão dos recursos naturais. Em casos particulares, a valorização das fileiras de resíduos permite “restituir” ao ambiente um conjunto de elementos químicos essenciais para o desenvolvimento equilibrado da flora, da fauna e, por consequência, da atividade humana.

A reciclagem e a valorização dos resíduos são também um vetor de desenvolvimento económico e social. As mais-valias destes processos estão associadas à inovação, à criação de emprego, ao prolongamento da vida útil dos produtos e à eficiência dos processos produtivos.

Num período de cerca de duas décadas, o encerramento de lixeiras, a abertura de aterros, a aplicação de métodos de recolha, de separação, tratamento e de valorização de algumas fileiras de resíduos constata a evolução da consciência e das boas práticas ambientais embora sejam ainda evidentes, em Portugal, lacunas relacionadas com a recolha seletiva e consequente valorização da fração orgânica dos resíduos urbanos e industriais.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar um processo de valorização energética de lamas biológicas, resultantes do tratamento de efluentes líquidos, mediante integração de processos de secagem de lamas biológicas e co-combustão de lamas com biomassa florestal residual.

Outro objetivo do trabalho foi a caracterização das cinzas de fundo e volantes resultantes do processo de co-combustão de lamas e biomassa.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho desenvolvido neste ao longo deste documento está estruturado em seis capítulos.

O capítulo 1 é constituído por algumas considerações gerais, sobre a evolução do uso da energia, e o seu uso nas últimas décadas, uma abordagem sobre o futuro da energia e a necessidade de recorrer a novas fontes para suprir as necessidades atuais. São expostos os objetivos, e também a estrutura dos conteúdos do trabalho.

O capítulo 2 reporta o estado da arte sobre a biomassa e lamas biológicas: definições, características, disponibilidade e uso para fins energéticos. São introduzidos os conhecimentos referentes às tecnologias de combustão mais usadas, entre as quais a combustão em reator de leito fluidizado, condições de operação, resíduos gerados e sistemas de despoeiramento usados.

No capítulo 3 é descrita toda a preparação experimental. É exposta toda a infraestrutura experimental: sistemas de alimentação (comburente e combustíveis), calibração destes e sistema de refrigeração. O capítulo contém também a caracterização dos combustíveis usados, do leito, as condições de operação usadas e as características do sistema de despoeiramento.

O trabalho experimental encontra-se desenvolvido no capítulo 4. É explicado o estudo da secagem dos combustíveis e as respetivas curvas de secagem. São elucidados os dados relativos aos ensaios experimentais, tais como temperatura e pressão e composição dos gases de combustão, as condições de operação do sistema de despoeiramento e por fim a caracterização do leito usado, tal como a sua caracterização química.

No capítulo 5 é realizado um estudo da secagem, numa abordagem energética num contexto teórico mas sustentado com dados provenientes da realização experimental. Contem o balanço de massa que foi necessário à planificação dos ensaios experimentais, e respetivos cálculos para o estudo da viabilidade da co-combustão das lamas e biomassa energeticamente e por fim é abordado o balanço energético a um secador de lamas.

Por último no capítulo 5.4 encontram-se as considerações finais, as limitações deste trabalho e ainda algumas sugestões futuras.

2 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo pretende-se enquadrar todos os conceitos usados na realização experimental deste trabalho e ainda adicionar conceitos que sejam de interesse no âmbito da realização deste trabalho. Recorreu-se a uma revisão da bibliografia existente de modo a poder contextualizar a informação desenvolvida no trabalho experimental.

2.1 BIOMASSA

O termo biomassa, conforme a Diretiva 2001/77/CE, é a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos.

O Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro define biomassa de forma mais discriminada. Assim, segundo esse Decreto-Lei:

- “Biomassa” são os produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou da silvicultura, que pode ser utilizada como combustível para efeitos de recuperação do seu teor energético, bem como os resíduos a seguir enumerados quando utilizados como combustível:
 - i) Resíduos vegetais provenientes da agricultura e da silvicultura que não constituam biomassa florestal ou agrícola;
 - ii) Resíduos vegetais provenientes da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;
 - iii) Resíduos vegetais fibrosos provenientes da produção de pasta virgem e de papel se forem incinerados no local de produção e o calor gerado for recuperado;
 - iv) Resíduos de cortiça;
 - v) Resíduos de madeira, com exceção daqueles que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimento, incluindo, em especial, resíduos de madeira provenientes de obras de construção e demolição.

- “Biomassa agrícola” é a matéria vegetal proveniente da atividade agrícola, nomeadamente de podas de formações arbóreo-arbustivas, bem como material similar proveniente da manutenção de jardins;

- “Biomassa florestal” é a matéria vegetal proveniente da silvicultura e dos desperdícios de atividade florestal, incluindo apenas o material resultante das operações de condução, nomeadamente de desbaste e de desrama, de gestão de combustíveis e da exploração dos povoamentos florestais, como os ramos, bicadas, cepos, folhas, raízes e cascas;

A biomassa foi, desde os tempos ancestrais, a primeira forma de energia a ser usada pelo homem: a madeira era usada para cozinhar, aquecimento e construção. Na Era da Revolução Industrial, a madeira deu lugar ao carvão, e recentemente, na década de 90, este foi substituído em grande parte pelo petróleo. Atualmente, devido à dependência energética das matérias-primas fósseis e da eminência do esgotamento dessas reservas, tem vindo a crescer o interesse em procurar-se novas fontes de energia a partir da biomassa (Ideias, 2008).

A bioenergia atual surge disponibilizada na forma de produtos transformados como *pellets* de palha ou madeira, biogás e biodiesel, abrangendo sectores tão variados como os transportes, indústria ou produção de calor e eletricidade.

Devido às operações de transformação, tratamento industrial e transporte, a biomassa promove o desenvolvimento económico e criação de emprego em zonas rurais, e potencia o desenvolvimento sustentável nessas áreas. Ao promover a ocupação de áreas agrícolas em abandono (desertificação), reduz também o potencial de incêndios, enquanto contribui para a redução da dependência energética externa de um país. Contudo, o aproveitamento de biomassa para produção energética pode competir com a produção para alimentação, já que a valorização desta matéria-prima tende a encarecer os preços no geral, situação que ocorre atualmente em países como o Brasil. É importante que a opção de aproveitamento energético de biomassa seja feita de forma sustentável, enquadrada nas reservas de biomassa disponíveis (Santos, 2008).

2.1.1 BIOMASSA DISPONÍVEL PARA FINS ENERGÉTICOS

Nos dois últimos séculos, o abastecimento e consumo de energia foi completamente dominado pelos combustíveis fósseis (cerca de 80 % de um total superior a 400 EJ por ano) (Khan et al., 2009). Atualmente a biomassa é considerada uma das mais emergentes fontes de energia, com vista a mitigação de gases de efeito de estufa (GEE). Tenciona-se com este aproveitamento do recurso biomassa contribuir para o desenvolvimento em vários sectores tais como o ambiental, social e económico.

Segundo o Banco Mundial, cerca de 70 % da energia consumida nos países da África e Ásia provém direta ou indiretamente da biomassa (Silva, 2009). Nestes países grande parte da biomassa é não comercial, ou seja, é utilizada para cozinhar e para aquecimento, geralmente por parte da população mais pobre.

Nos países desenvolvidos, o baixo custo dos combustíveis fósseis e a comodidade na sua utilização quase levaram à suspensão do uso da biomassa como combustível. No entanto, com a subida dos preços da energia de base fóssil (principalmente o petróleo e gás natural), com os compromissos assumidos no Protocolo de Quioto, assinado em 1997 no Japão, e com a iminência de um novo protocolo com vista à redução das emissões de GEE, é agora reatado o interesse pelo uso da biomassa para fins energéticos entre outras formas de energia renováveis. Naturalmente que o uso da biomassa não se realizará na forma primitiva com que foi usada, mas recorrendo a tecnologias de transformação eficientes, com o intuito contínuo da redução na emissão de poluentes.

A utilização da biomassa na União Europeia (UE) registou um grande aumento nas últimas décadas gerando um acréscimo nas ambições na utilização da biomassa para o futuro. Em Portugal, a biomassa deve ser encarada como uma área de estratégia de interesse nacional, pois cerca de 39 % do território nacional é coberto por floresta, cujas espécies predominantes se encontram resumidas na Tabela 2-1 (AFN, 2010):

Tabela 2-1 – Distribuição da área florestal por espécies em Portugal. Fonte: (AFN, 2010)

Espécies Florestais	Área Florestal (ha)	Área Florestal (%)	Biomassa Total (kton)
Pinheiro Bravo	885 019	27	49 690
Eucaliptos	739 515	23	36 252
Sobreiro	715 922	23	34 925
Azinheira	412 878	13	10 671
Carvalhos	150 020	5	6 527
Pinheiro Manso	130 386	4	5 325
Castanheiro	20 029	1	2 407
Acácias	3 459	0,1	716
Outras folhosas	82 383	3	4 989
Outras resinosas	25 098	1	963

Estes números não traduzem o aproveitamento atual, que a biomassa em Portugal apresenta, visto que cada vez mais se assiste a um menor investimento na floresta, tanto a nível de privados como a nível das autoridades governamentais, tornando impreciso

calcular e quantificar o real potencial energético deste recurso. Contribuindo para este cenário, verificam-se ainda entraves como a falta de equipamentos para recolha apropriado, falta de uma estrutura do sector, falta de tratamento fiscal adequado, receio dos proprietários e industriais da madeira e ainda uma grande agressividade de sectores concorrentes como o do gás (Silva, 2009), não permitindo a evolução necessária para um maior aproveitamento do potencial deste recurso.

Atualmente o potencial quantificável passa sobretudo pela biomassa florestal não havendo números para o sector agrícola, onde os resíduos da vinha, indústria do vinho, podas de olivais e árvores de fruto, do bagaço, da azeitona, entre outros, poderão ter um interesse exploratório considerável (Gonçalves et al., 2002).

2.1.2 CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA

A biomassa é um material celulósico que pode ser, ou não, lenhoso. A biomassa não lenhosa inclui resíduos agrícolas tais como bagaço de azeitona, palha, cascas e caroços de frutos, sementes e estrume. Por outro lado, da biomassa lenhosa faz parte a lenha, as pontas e ramos de árvores, a casca de árvores e a serradura. A madeira seca, por exemplo, é constituída por celulose, hemicelulose, lenhose, resinas e cinzas. A celulose representa cerca de 40-45 % da massa da madeira seca, a hemicelulose cerca de 20-35 %, a lenhose contribui com 15-30 %, enquanto as resinas e cinzas estão presentes em pequenas percentagens (Costa, 2005).

É importante ter um conhecimento aprofundado das características da biomassa, quando se pretender usá-la esta como um combustível. Pois estas são, substancialmente diferentes nos vários tipos de biomassa, influenciando a sua utilização como combustível.

As propriedades da biomassa determinam a escolha do seu processo de conversão, bem como as possíveis dificuldades que nele podem surgir. Igualmente, a escolha da biomassa, para um processo de combustão, é influenciada pela forma em que a energia é necessária, sendo a interação entre estes dois aspetos o que permite a flexibilidade na utilização da biomassa como uma fonte de energia (Silva, 2009).

As principais propriedades de interesse durante a transformação da biomassa como fonte de energia são: teor de humidade; poder calorífico; carbono fixo e material volátil; cinzas; metais alcalinos (Na, K, Mg, P, e Ca); razão celulose/lenhina; massa volúmica. Nos processos de conversão de biomassa seca, as propriedades que mais interessa ter em conta são as primeiras cinco, enquanto, para os processos de conversão de biomassa

húmida, a primeira e última propriedade são as mais relevantes (McKendry, 2002). As propriedades nos processos de conversão da biomassa seca serão desenvolvidas num capítulo posterior deste trabalho.

2.1.3 ENQUADRAMENTO LEGAL PARA O USO DE BIOMASSA COMO FONTE ENERGÉTICA

A produção de energia através de biomassa, está inserida nas chamadas Fontes de Energia Renovável (FER). A partir da Conferência de Estocolmo, em 1978, e da Convenção-Quadro das Nações Unidas, em 1992, no Rio de Janeiro começaram a ser debatidos e elaborados acordos no sentido de minimizar e controlar o aquecimento global e a dependência energética mundial do petróleo e outros combustíveis fósseis. Mas só a partir de 1997 com o Protocolo de Quioto, se estabeleceram compromissos rígidos para a redução de gases com efeito de estufa, responsáveis pelo aquecimento global.

Na UE estas imposições e metas para a produção de energia a partir de FER foram apresentadas no “Livro Branco para uma Estratégia e um Plano de Ação Comunitários”. Este, elaborado em 1997, definiu um objetivo de conseguir uma contribuição de 12 % das FER para o consumo interno bruto de energia na UE até 2010 (Coelho, 2010).

A diretiva 2001/77/CE de 27 de Setembro, veio estabelecer metas de 22,1 % para a UE e de 39 % para Portugal de eletricidade produzida a partir das FER no consumo total da eletricidade em 2010. Passando a ser Portugal o terceiro país a produzir mais eletricidade provenientes de FER na UE15. Com esta diretiva os países membros teriam que publicar a partir de 2003 (o primeiro) de dois em dois anos relatórios com a análise da realização das metas nacionais, deste modo avaliando a progressão dos Estados-Membros.

Em Dezembro de 2005 a UE elaborou o “Plano de Ação Biomassa”, que definiu medidas com intenção de aumentar o desenvolvimento da produção de energia a partir de biomassa. O plano de ação esclarece medidas necessárias para a realização dos objetivos propostos, estas são importantes uma vez que a biomassa representa cerca de metade das energias renováveis usadas na UE (Coelho, 2010). Em 2006 a Comissão das Comunidades Europeias realizou uma revisão da sua política energética. O chamado “Livro Verde” foi criado com três objetivos principais – competitividade, sustentabilidade e segurança do abastecimento. Esta publicação irradiou vários debates sobre o futuro da política energética europeia e posteriormente em 2007 a Comissão publicou o “Roteiro das Energias Renováveis”, apresentando uma visão a longo prazo para as FER na UE,

propondo como meta uma quota de 20 % de energias renováveis no consumo energético da UE em 2020 (Coelho, 2010).

Do conjunto de compromissos internacionais resultaram planos nacionais para cumprir os planos propostos. A biomassa surge neste âmbito como um dos recursos endógenos para a produção de energia. Na Resolução de Conselho de Ministros (RCM) nº63/2004, de 29 de Novembro aprovou o “programa de atuação para reduzir a dependência de Portugal face ao petróleo”, prevendo um aumento significativo da produção de energia a partir de FER, no qual a medida “E3 – Estimulo à utilização da biomassa residual florestal”, criou incentivos à existência de circuitos de recolha e transporte de biomassa, reduzindo o seu custo e aumentando a prevenção de fogos florestais

Em 2009, a Diretiva 2009/28/CE de 23 de Abril, definiu a obrigatoriedade de todos os Estados-Membros notificarem os seus planos de ação nacionais para as energias renováveis à Comissão até Junho 2010.

2.2 LAMAS BIOLÓGICAS

O uso do recurso água atinge nos dias de hoje uma dimensão extraordinária, com constantes problemas associados à sua qualidade para uso humano. O tratamento da água usada no consumo humano, no uso industrial ou agrícola, em ETAR's possibilita um retorno da água ao ecossistema natural após utilização, com uma relativa boa qualidade. Este tratamento origina um resíduo sólido designado por lama ou lama biológica. Este resíduo é produzido em quantidades significativas quer a nível industrial, nomeadamente no tratamento de efluentes líquidos da indústria de pasta de papel, quer durante o tratamento de efluentes líquidos domésticos em ETAR's.

Nas estações de tratamento convencionais, as lamas têm origem na operação de decantação primária e nos processos secundário e terciário. Em muitos casos, as lamas são obtidas na forma de lama mista (lamas primárias misturadas com lamas secundárias) no decantador primário. Noutras situações, as lamas são separadas em decantadores distintos e só posteriormente processadas em comum. As lamas geradas no tratamento terciário são geralmente em pequena quantidade, excetuando quando está envolvida a precipitação química para remoção de fósforo.

As lamas são geralmente enviadas para espessamento, seguindo para desidratação, onde se reduz o volume de água presente nas lamas. A montante da desidratação as lamas podem ser estabilizadas, consoante o seu destino final.

As lamas biológicas são uma fileira de resíduos que acompanham a tendência de crescimento tanto populacional como industrial. Este resíduo é um sério problema que tem hoje várias alternativas para o seu tratamento sendo uma delas a valorização energética.

2.2.1 ENQUADRAMENTO LEGAL

Durante o tratamento de efluentes domésticos nas ETAR's são produzidas lamas, ou lamas biológicas, que resultam da matéria orgânica extraída ao efluente e do crescimento de microrganismos (material biológico não estabilizado). O destino a dar a estas lamas é um problema real e é uma questão desde há muito debatida. Existem três destinos principais para as lamas na União Europeia: reciclagem (50 %), incineração (18 %) e depósito em aterro (25 %). Em Portugal, aproximadamente 70 % das lamas produzidas são encaminhadas para aterro enquanto apenas 30 % são aplicadas na agricultura (reutilização) o que é uma percentagem muito baixa quando comparado com países como a Dinamarca (≈ 60 %) e o Luxemburgo (≈ 70 %) (Castanheira et al., 2003).

Qualquer uma das soluções adotadas atualmente em Portugal apresenta alguns impedimentos, pois a legislação tem-se tornado cada vez mais rígida. No contexto legal atual o produtor das lamas ou a empresa responsável pela sua gestão tal como é estabelecido na legislação (Decreto-Lei nº 118/2006 de 21 de Junho, Portarias nº 176/96 e 177/96 de 3 de Outubro, e Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de Setembro) deverão ser responsáveis pela forma como irão ser utilizadas ou/e valorizadas ou/e colocadas em depósitos de lamas/resíduos, respetivamente (Azevedo, 2003)

Por um lado, devem-se minimizar cada vez mais e sempre que possível a quantidade de resíduos a depositar em aterro. Por outro lado, quando se aplicam as lamas no solo é necessário garantir a proteção da saúde pública através do controlo dos organismos patogénicos (Metcalf & Eddy et al., 1991) e a quantidade de metais pesados adicionada aos solos agrícolas. Tendo em conta o panorama europeu e as restrições referidas anteriormente, torna-se imperativo adotar uma melhor forma de gestão das lamas, promovendo a sua valorização. Existem muitas formas de destruir ou reduzir os patogénicos nas lamas: pasteurização; incineração; pirólise; tratamento de alto pH, adição de cloro, radiação, etc. (Metcalf & Eddy et al., 1991).

Resumindo as recomendações Europeias, para a correta gestão das lamas, apontam para a deposição em aterro, apenas quando outros destinos/soluções não sejam técnica

ou economicamente viáveis e ainda, para a necessidade de privilegiar soluções de valorização, nomeadamente a energética ou agrícola.

O Decreto-Lei nº 276/2009 regula "...a utilização agrícola das lamas de depuração, congregando dois objetivos ambientais primordiais, a credibilização das operações de valorização de resíduos e a proteção do ambiente e da saúde pública.", e estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, "...dispõe sobre requisitos de qualidade para as lamas e para os solos, verificáveis através da conformidade das análises requeridas com os valores limite estabelecidos, define ainda um conjunto de restrições à utilização das lamas no solo, prevê procedimentos específicos de aplicação das lamas, bem como deveres de registo e informação por parte dos operadores de gestão de lamas."

De referir, que as lamas provenientes do tratamento de efluentes, da produção e transformação da pasta de papel, nos termos da classificação da LER 03 03 11, são entendidas como *lamas de composição similar*, pelo que se encontram abrangidas no âmbito do Decreto-Lei n.º 276/2009.

As lamas não devem ser depositadas em aterro, pois o seu potencial energético pode ser aproveitado em processos de valorização aplicáveis a resíduos biodegradáveis. O alto teor de matéria orgânica presente nas lamas torna-as atrativas em processos de combustão ou co-combustão para produção de energia (Lopes, 2002). É importante ter em conta que a humidade presente nas lamas é elevada, e que estas devem sofrer um processo de pré-tratamento, à exceção de instalações dedicadas a lamas com vários graus de humidade, como existem na Alemanha e EUA (Lopes, 2002).

A valorização dos resíduos biodegradáveis é fundamental, sob ponto de vista da sustentabilidade ambiental, visto poder assumir um papel relevante no desvio da matéria orgânica não estabilizada enviada, atualmente, para aterro. Desta forma, a valorização de resíduos biodegradáveis contribuirá, decisivamente, para o cumprimento do Decreto-Lei nº 183/2009, que estabelece o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro e restringe, num futuro próximo, a deposição de matéria orgânica biodegradável em aterro. Deste modo, a quantidade total (em peso) dos resíduos urbanos biodegradáveis depositados em aterros, em 1995, deverá diminuir para 50 %, em Julho de 2013, e até Julho de 2020 em 35 % (União Europeia, 1999).

2.2.2 CARACTERÍSTICAS DAS LAMAS

A lama é formada durante o tratamento da água residual. Esta é a combinação do líquido ou da água transportada contendo os resíduos removidos a partir de residências, comércio, indústria, águas subterrâneas, águas de superfície e águas da chuva misturadas. Este efluente pode conter compostos indesejados, incluindo orgânicos, inorgânicos, substâncias tóxicas, substâncias patogênicas, como também microrganismos causadores de doenças.

Na forma não tratada, o efluente não pode ser depositado no meio por várias e sérias razões. Primeiro, porque a decomposição biológica do material orgânico no efluente consome o oxigênio e reduz a quantidade disponível no meio recetor para a vida aquática. Em segundo os inúmeros patogênicos ou microrganismos perigosos seria um perigo para a vida humana. Em terceiro os compostos tóxicos, especialmente os metais pesados, poderiam ser perigosos tanto para as plantas como para os animais, e por fim a presença de fosfatos e azoto poderia conduzir a um incontrolável crescimento de plantas aquáticas. A Tabela 2-2 resume os valores típicos de uma lama proveniente do meio doméstico.

Tabela 2-2 – Características típicas de lamas domésticas (base tal e qual). Fonte: (Werther and Ogada, 1999).

Concentração (mg/L)	Fraca	Média	Forte
Sólidos suspensos totais	100	200	350
Sólidos suspensos voláteis	75	135	210
BOD ₅	100	200	400
COD	175	300	600
Amónia-N	5	10	20
Orgânicos-N	8	20	40
PO ₄ -P	7	10	20

A Tabela 2-3 resume as características das lamas biológicas, primárias e secundárias, de uma indústria de papel em Portugal comparativamente com os valores máximos admissíveis para deposição em aterro. Esta análise torna-se interessante neste trabalho em que a proveniência da lama tem origem no mesmo tipo de indústria.

Tabela 2-3 – Características das lamas biológicas primárias e secundárias, provenientes do tratamento de uma indústria de pasta e papel. Fonte: (Ribeiro et al., 2010)

Parâmetros	Lama Primária	Lama Secundária	VMA*
Matéria Seca (%)	25	10	-
Matéria Orgânica (%)	47	11	-
pH	7,2	7,8	-
Azoto Total (mg N/kg)	38	2560	-
Amónia-N (mg N-NH ₄ /kg)	4	1090	-
Fósforo (mg P/kg)	167	370	-
Cádmio (mg Cd/kg)	1,4	0,34	20
Chumbo (mg Pb/kg)	13,2	1,1	750
Cobre (mg Cu/kg)	13,0	2,8	1000
Crómio (mg Cr/kg)	19	1,9	1000
Níquel (mg Ni/kg)	10,5	1,44	300
Zinco (mg Zn/kg)	83	12,9	2500

* De acordo com o Decreto-Lei nº 276/09 de 2 de Outubro

2.2.3 LAMA BIOLÓGICA DISPONÍVEL PARA VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA

As lamas biológicas, ou lamas, estão nos dias de hoje, a ser encaradas como um recurso ao invés de um resíduo, podendo este ter uma valorização energética. Existem poucos dados, que determinem a quantidade de lamas que potencialmente podem ser usadas para a valorização energética.

Em termos legais será necessário uma revisão da Diretiva n.º 86/278/CEE do Conselho, de 12 de Junho (relativa à proteção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração), embora muitos dos aspetos foram já incorporados no Decreto-lei n.º 276/2009 (que estabelece o regime jurídico da utilização agrícola das lamas de depuração), de 2 de Outubro” (Pinheiro, 2010), que veio alterar procedimentos e criar novos condicionamentos, nomeadamente ao nível de necessidade de tratamento (higienização) e armazenamento de lamas, assim como a elaboração de um Plano de Gestão de Lamas (PGL) (Pinheiro, 2010).

Portugal produz cerca de 500 000 ton/ano de lamas nas 1300 ETAR's que dão cobertura adequada ao tratamento de águas residuais urbanas (Godinho, 2010); esta cobertura representa 71 % do país. Nos próximos anos, com vista à meta assumida no PEAASAR II (Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais), para o período 2007-2013, pretende-se ter uma cobertura a 90 % relativamente ao tratamento das águas residuais urbanas, atingindo a produção de 700 000 ton/ano de lamas húmidas (Godinho, 2010). Existem já em Portugal, indústrias capazes de

armazenar, secar e valorizar as lamas produzidas, como o caso das cimenteiras do Outão e Pataias e a unidade de Maceira que prevê a construção de infraestruturas que possibilitem a sua valorização. Estas unidades têm no seu conjunto capacidade para valorizar 168 000 ton/ano de lamas com humidade inferior a 35 %, utilizando a própria energia excedentária para a secagem das lamas (Secil, 2010).

2.2.4 INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE SECAGEM NO PRÉ-TRATAMENTO DE LAMAS

Os processos de secagem podem resumir-se ao conjunto de operações destinadas à redução do conteúdo em água (humidade) presente num determinado sólido.

A redução do conteúdo em água de uma determinada mistura pode ser conseguida se em fases anteriores ao seu processo de obtenção, existirem procedimentos nesse sentido (ex. segregação de um componente muito húmido, segregação dos biodegradáveis). Noutros casos é possível adicionar componentes secos que eventualmente possibilitem obter as especificações desejadas (adição de CaO ou Ca(OH)₂ em pó). Noutras situações pode ser necessário dispor de equipamentos e procedimentos específicos, nomeadamente a utilização de energia (Matos, 2007).

As aplicações que envolvem a redução do conteúdo em humidade na área dos resíduos estão ordinariamente relacionadas com a gestão de lamas provenientes de sistemas de tratamento de águas (abastecimento, processo, ou residuais), mas também são aplicados na fase final de processos de compostagem tendo em vista os cumprimentos de especificações de natureza comercial.

A secagem aplicada a materiais biológicos tem também a propriedade de reduzir ou suspender a atividade biológica associada aos microrganismos presentes nesses materiais, possibilitando assim o seu armazenamento.

Os resíduos podem apresentar conteúdos diversificados em humidade que vão desde as lamas, capazes de fluir em condutas, até aos resíduos completamente desidratados que necessitam de ser transportados mecanicamente sob os diferentes tipos de transportadores (telas, veículos sobre rodas, alcatruzes, etc.); em casos em que a granulometria o permita podem ser transportados pneumaticamente (Matos, 2007).

Os processos de secagem aplicáveis a um determinado material dependem das características do material e da finalidade a que se destina. Os processos de secagem podem ser conduzidos por contacto do material a secar com um gás aquecido, ou com ar

atmosférico ou recorrendo a métodos como a desumidificação, aquecimento por micro-ondas, arrefecimento por descompressão ou ainda por vácuo (Matos, 2007).

De modo a poder ter uma ideia das diferentes origens e teores de humidade que as lamas podem apresentar, na Tabela 2-4 é apresentada uma análise comparativa de diferentes teores de humidade de alguns resíduos, revelando a variedade de teores em humidade que se podem encontrar neste tipo de resíduo.

Tabela 2-4 – Alguns exemplos de teores de humidade de alguns resíduos. (Fonte: (Matos, 2007))

Resíduo	Origem	Teor de Humidade (%)	Humidade (kg H₂O/kg resíduo seco)
Lamas Biológicas	Espessador ETAR	95	19
Lamas Biológicas	Filtro prensa ETAR	85	5,7
Lamas	Espessador ECTRI	85-97	-
Biossólidos	Lamas Biológicas tratadas com CaO	40-70	-
Biossólidos	Doméstica	70	2,3
Composto em Bruto	Pilha de Compostagem	60	1,5
Composto Embalado	Secador	15	0,18

Como é visível através dos valores apresentados existem, vários tipos de lamas que provêm de diferentes origens e que apresentam teores de humidade entre os 15-97 %. O que sugere que nalguns casos é necessária uma secagem, para que estas possam ser transportadas, armazenadas e/ou valorizadas, podendo reaproveitar a água por evaporação.

2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS COMBUSTÍVEIS

A caracterização física e química dos combustíveis, revela-se muito importante, não só para a combustão em leito fluidizado, mas sim para outras tecnologias de combustão, pois são maioritariamente estas características que definem e determinam como os processos ocorrem.

2.3.1 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (C,H,N,O,S)

A composição elementar refere-se ao conteúdo ponderal em termos dos elementos químicos constituintes. A análise elementar apresenta elementos constituintes e a sua proporção. Na Tabela 2-5 é possível verificar uma composição elementar típica de diferentes tipos de biomassa e lamas, no que diz respeito ao carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio (determinado por diferença). A análise teve como base vários tipos de biomassa descritos e analisados em (Jenkins et al., 1998), (Quaak, 1999), e (Khan et al., 2009). Em relação à análise das lamas, são apresentados em valor médio de várias lamas usadas, descritas no relatório técnico da Comissão Europeia de Normalização (CEN/TR 13767, 2004)

Tabela 2-5 – Composição elementar típica dos combustíveis derivados da biomassa, através da compilação da literatura e características médias, típicas de várias amostras de lamas. Fonte: (Jenkins et al., 1998), (Quaak, 1999), (Khan et al., 2009) e (CEN/TR 13767, 2004)

Elemento	Símbolo químico	Biomassa	Lamas
		% mássica (bs)	% mássica (bs)
Carbono	C	30,0 – 60,0	53,0
Hidrogénio	H	5,0 – 6,0	7,0
Oxigénio	O	30,0 – 45,0	30,0
Azoto	N	<1,0	5,0
Enxofre	S	<1,0	1,0

Uma forma útil de comparar biomassa e combustíveis fósseis é, em termos de razão O-C e H-C. Esta comparação mostra claramente que uma maior proporção de oxigénio e hidrogénio, em comparação com o carbono, reduz o valor energético de um combustível, devido à menor energia contida nas ligações de C-O e do C-H, do que em ligações de C-C (McKendry, 2002). Deste modo o conhecimento da composição elementar do combustível torna-se necessário para a sua utilização.

2.3.2 TEOR DE HUMIDADE

O teor de humidade é um parâmetro que varia com o tipo de combustível e o armazenamento ((Demirbas, 2007); (Loo and Koppejan, 2008)). Quanto maior for o teor de humidade no combustível, menor é a energia útil, provocando uma redução na temperatura adiabática de combustão e aumentando o tempo de residência no reator de combustão. Quando o combustível apresenta um teor de humidade elevado, pode ser

necessário uma secagem prévia, ou a introdução de um combustível complementar, que permita alcançar desse modo as temperaturas de combustão necessárias.

2.3.3 TEOR DE CINZAS

O teor em cinzas ou materiais inorgânicos, depende não só do tipo de biomassa, mas também da contaminação onde a planta cresceu (no caso das lamas do processo que lhe deu origem) (Demirbas, 2007). É uma propriedade bastante importante nos processos de combustão, uma vez que pode representar problemas operacionais relevantes, sendo um dos problemas mais relevantes o fenómeno de “*slagging*”, que se traduz na formação de escória em fase líquida a elevadas temperaturas. Este fenómeno reduz o rendimento da combustão, aumentando os custos de operação. Com o aumento do teor em cinzas, verifica-se uma redução do poder calorífico disponível (McKendry, 2002). A composição química da cinza também afeta o comportamento, a elevadas temperaturas, dos processos de conversão energética e contribui para os problemas operacionais como a formação de escória e aglomeração. A Tabela 2-6 apresenta composições típicas de cinzas lamas biológicas e biomassa proveniente de várias coníferas na Suécia (Koukouzas et al., 2007).

Tabela 2-6 – Características químicas das cinzas (expressas em percentagem mássica) de lamas biológicas e biomassa, determinadas por fluorescência de raio-x.

	Biomassa⁺	Lamas Biológicas[*]
SiO₂	13,39	34,2
Fe₂O₃	2,46	4,7
Al₂O₃	2,61	12,6
TiO₂	0,03	0,9
CaO	41,7	20,6
MgO	8,1	1,9
SO₃	10,08	2,8
P₂O₅	4,67	14,8
Na₂O	2,75	1
K₂O	12,08	1,7
LOI^[1]	2,17	5,5

[1] Loss on Ignition (perda ao rubro)

⁺Referido em (Koukouzas et al., 2007)

^{*}Referido em (Cyr et al., 2007)

Da tabela acima apresentada observa-se que a maior parte dos elementos são mais abundantes nas lamas, mas o Ca, Mg, S, Na e K são elementos que são menos abundantes. Embora no caso das lamas estas percentagens mássicas podem variar substancialmente com os processos e proveniência.

2.3.4 CARBONO FIXO E VOLÁTEIS

Durante o processo termoquímico a energia presente na biomassa e nas lamas é armazenada em duas formas distintas: carbono fixo e matéria volátil. O teor de carbono fixo é a massa de sólidos restantes após a libertação de voláteis, excluindo as cinzas e humidade. A matéria volátil refere-se à parte que é libertada como um gás por aquecimento, incluindo a humidade. O conhecimento da matéria volátil e do teor do carbono fixo presente no combustível facilita a sua escolha quando se trata de o usar como fonte de energia.

Existem testes laboratoriais, que são utilizados para determinar o teor da matéria volátil assim como o carbono fixo presente tanto na biomassa como nas lamas. A análise imediata de um combustível tem como base o teor da matéria volátil, as cinzas e a humidade sendo o teor de carbono fixo determinado por diferença. A Tabela 2-7 apresenta valores de poderes caloríficos médios, análise próxima e análise imediata de alguns tipos de biomassa e lamas biológicas.

Tabela 2-7 - Média de poder calorífico, análise próxima e imediata de alguns tipos de combustíveis em percentagem mássica. Fonte: (Spliethoff et al., 2000) e (Telmo et al., 2010).

	Lamas Biológicas*	Pinheiro⁺	Castanheiro⁺	Carvalho⁺	Eucalipto⁺
Humidade (btq)	3,6	-	-	-	-
Voláteis (bs)	45,9	85,8	79,6	81,7	86,3
Cinzas (bs)	47,5	0,2	0,1	0,3	0,5
Carbono Fixo (bs)	6,6	14,1	20,3	18,0	13,3
C (bs)	24,4	48,4	47,1	47,2	46,2
H (bs)	4,3	6,0	4,9	5,5	5,8
N (bs)	3,54	0,1	0,2	0,2	0,2
S (bs)	0,94	0	0,02	0,01	0,02
Cl (bs)	0,03	-	-	-	-
O (bs)	19	45,3	47,7	46,8	47,2
P. Calorífico (MJ/kg)	10,0	20,1	18,7	18,7	17,6

[*] Referido em (Spliethoff et al., 2000).

[⁺] Referido em (Telmo et al., 2010).

Observa-se através da tabela que entre as várias biomassas florestais analisadas não se verificam grandes diferenças, mas comparativamente as lamas apresentam valores bastante diferentes. As lamas diferem significativamente no teor em matéria volátil e teor em cinzas, que se reflete no seu poder calorífico que é cerca de metade da biomassa florestal.

2.3.5 *PODER CALORÍFICO*

O poder calorífico de um combustível é um indicador da energia química que lhe está associada, tendo como referência um padrão (McKendry, 2002). O padrão envolve a temperatura, o estado físico da água (vapor ou líquido) e os produtos de combustão (CO_2 , H_2O , ...). O poder calorífico, de sólidos, é normalmente medido em termos de energia por unidades de massa, ou volume: MJ/kg para os sólidos, MJ/Nm^3 para os gases e MJ/L para líquidos.

O poder calorífico pode ser expresso em duas formas: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O PCS é a quantidade de energia libertada por oxidação do combustível, incluindo a energia necessária para a vaporização do seu conteúdo em água representando, assim, a quantidade máxima de energia potencialmente recuperável. É determinado em laboratório e referida às condições de 25 °C. O PCI só engloba a energia libertada na oxidação do combustível. Em termos práticos, o calor latente contido no vapor de água não pode ser utilizado de forma eficaz e, por conseguinte, o PCI é o valor adequado a considerar em cálculos energéticos (McKendry, 2002).

A humidade que está sempre presente no combustível e é libertada na secagem, ou seja, no início da combustão, implica que parte da energia que é libertada durante as reações químicas é absorvida pelo processo de evaporação. Por esse motivo, o poder calorífico inferior e superior (PCI e PCS) diminui à medida que o teor de humidade aumenta. Segundo (McKendry, 2002) o valor máximo admissível de humidade presente em biomassas é de 55 % uma vez que acima deste valor é libertada uma quantidade insuficiente de energia para satisfazer as necessidades do aquecimento dos reagentes e da evaporação da água. De um modo geral, verifica-se que é necessária uma fonte de combustível extra quando a humidade do combustível é superior a 50-55 % (base húmida), verificando-se uma emissão muito maior de CO e outros produtos de combustão

incompleta. Um dos estudos que se realiza neste trabalho prende-se com o estudo da capacidade máxima de humidade que a mistura combustível pode ter, será posteriormente analisado.

2.3.6 TEOR EM METAIS ALCALINOS

O teor de metais alcalinos, tal como as cinzas levam a problemas operacionais. Os metais alcalinos na presença da sílica, levam à formação de uma fase líquida móvel, que pode obstruir o sistema com facilidade, fenómeno que é designado por “*fouling*”. A biomassa não apresenta valores intrínsecos de sílica elevados, mas no caso da combustão em leito fluidizado, o uso de areia siliciosa, aumenta significativamente esse valor (McKendry, 2002).

2.4 TECNOLOGIAS DE COMBUSTÃO

Com a evolução da indústria ao longo do tempo e as suas necessidades, têm sido desenvolvidas novas tecnologias, para que, em todos os aspetos haja melhorias ao nível da operacionalidade, produtividade, consumos energéticos, e também na procura de melhores soluções ambientais.

As tecnologias de combustão estão atualmente bastante desenvolvidas e pode dizer-se que se encontram-se diferenciadas, para os diferentes tipos de combustíveis a usar. Os tipos de tecnologias de combustão, classificam-se em reatores descontínuos a reatores contínuos. Este trabalho é realizado um estudo com um reator contínuo, concretamente num reator de leito fluidizado, mas procede-se a uma análise aos restantes incluídos no tipo contínuos (forno rotativo e grelhas).

2.4.1 FORNO ROTATIVO

O sistema de forno rotativo é, um sistema muito versátil, utilizado para queimar resíduos sólidos numa variedade de formas: em bruto, reservatórios, granulados, lamas, pastas, etc. O sistema de forno rotativo (Figura 2-1) é constituído por um alimentador, um injetor de ar, o próprio forno (cilindro em aço refratário suportado em dois ou mais (de preferência dois apoios), uma câmara de pós combustão (*afterburner*), um sistema de coletor de cinzas e um sistema de tratamento de gases. O forno rotativo consiste somente num suporte para aceitar, mover e misturar os resíduos. Estes são carregados

na extremidade do forno no mesmo ponto em que podem ser utilizados queimadores auxiliares para fornecerem a energia necessária ao processo (Tarelho, 2008).

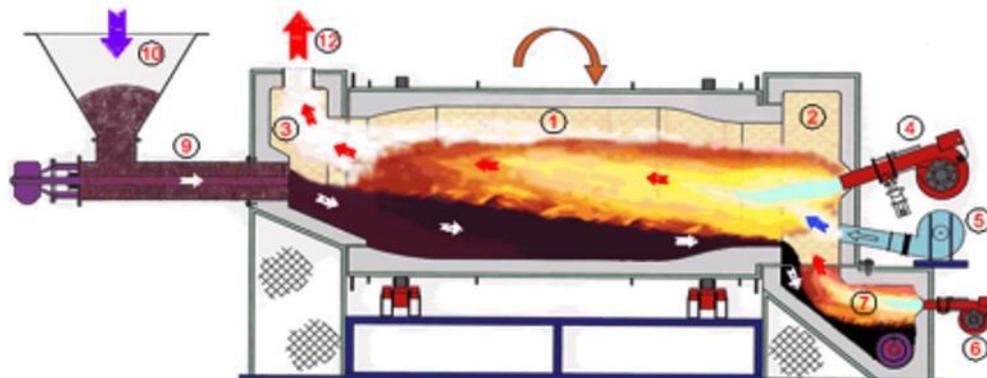


Figura 2-1 - Esquema de um sistema de combustão em forno rotativo operando em contra-corrente. 1 – Câmara de combustão rotativa; 2 – Frente da câmara de combustão; 3 – Traseira da câmara de combustão; 4 – Fonte de Ignição; 5 – Entrada de ar primário; 6 – Câmara do queimador de cinzas; 7 – Recetor de cinzas; 9 – Alimentador de combustível/resíduo; 10 – Recetor de combustível/resíduo; 11 – Saída de cinzas; 12 – Exaustão de gases de combustão. Fonte: adaptado de www.jeag.com.

O processo de combustão num forno rotativo é, em larga escala, realizado em condições de deficiência de oxigénio e de mistura relativamente fraca no espaço acima do leito de combustão, pois não existe introdução de ar ao longo do comprimento do forno.

Os gases de combustão são muitas vezes estratificados: deficitários em oxigénio e a alta temperatura ao longo do topo do forno, e mais frios e ricos em oxigénio junto ao leito de combustão. O sentido do escoamento dos sólidos e gases, num forno rotativo pode ser em modo de co-corrente (o mais utilizado) ou contra corrente. Quando opera em co-corrente o gás escoar-se no mesmo sentido dos sólidos. Os voláteis são libertados da zona de alimentação do resíduo e o tempo de residência desses gases no forno será muito superior ao observado caso o sistema operasse em contra-corrente. Quando é referido que o sistema do forno rotativo opera em contra-corrente (Figura 1.6) quer dizer que o gás escoar-se em sentido oposto ao dos sólidos, os queimadores são colocados na frente do forno, ou seja na face do forno de onde vem o ar ou gases de combustão e o resíduo é introduzido no final do forno, na face oposta à localização dos queimadores. Este tipo de configuração é utilizado quando o resíduo é uma pasta, ou apresenta pelo menos 30 % (em massa) de conteúdo em água (Tarelho, 2008).

2.4.2 GRELHAS

As grelhas são um sistema de combustão bastante utilizado para combustíveis sólidos e atualmente são usados na combustão da biomassa. A Figura 2-2 mostra um sistema de combustão em grelhas. Este sistema de combustão é constituído por quatro elementos chave: um sistema de alimentação do combustível, um conjunto de grades, uma entrada de ar secundário e um sistema de descarga de cinzas.

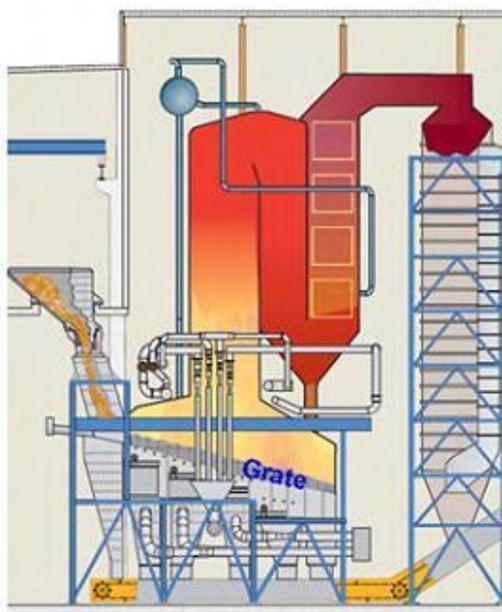


Figura 2-2 - Típica estrutura de um sistema de grelhas (grelha recíproca para a queima de RSU) (Yin et al., 2008).

A grelha, que se encontra colocada no fundo da câmara de combustão, tem duas funções principais: transporte longitudinal do combustível e a distribuição do ar primário entrando pela parte inferior da grelha. A grelha pode ser refrigerada com ar ou água. Quando é refrigerada com água exige pouco ar para arrefecer (o ar primário limita-se à exigência necessária para a combustão) e é flexível com o uso de um avançado sistema de ar secundário (Yin et al., 2008). Existem diferentes tipos de grelha, cada uma das quais com as suas características próprias (Tarelho, 2008). Existem grelhas estacionárias e grelhas mecânicas que operam por carga ou continuamente.

As grelhas estacionárias não se movem. O combustível, devido à gravidade, desliza pela grelha e sofre combustão. O grau de inclinação é uma característica importante neste tipo

de grelhas. As desvantagens estão no controle difícil do processo de combustão e no risco de avalanche do combustível dentro do reator.

Nas grelhas móveis o combustível é alimentado num dos lados da grelha. Este tipo de sistema transporta o resíduo em combustão desde o local de alimentação e ao longo da câmara de combustão até ao coletor de cinzas. Esta grelha, comparando com a anterior, possibilita um melhor controlo e um aumento na eficiência de conversão de carbono (devido à pequena camada de combustível na grelha). Uma vez que esta grelha não promove a mistura do combustível à medida que o transporta, o reator equipado com este tipo de sistema apresenta normalmente 2, 3 ou mais grelhas em cascata (Tarelho, 2008).

A grelha recíproca é também uma grelha móvel que transporta o combustível ou com movimentos descendentes ou ascendentes ou alternativos provocando a combustão do resíduo à medida que se vai deslocando até ao coletor de cinzas.

A grelha vibratória é atualmente um sistema pouco usado. Esta grelha devido ao seu movimento espalha o combustível de forma uniforme. Comparando com os restantes sistemas de grelhas mecânicas esta tem menos peças móveis diminuindo assim a sua manutenção.

2.4.3 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Um leito fluidizado é um reator composto por duas partes distintas, o leito e o *freeboard*. O leito é composto por areia, cinzas e ou por um material adsorvente, como calcário ou dolomite para remoção de SO₂. O *freeboard* é o espaço acima do leito, no qual a concentração de partículas é relativamente baixa.

As principais funções do leito são: remover compostos sulfúricos e servir como reservatório de calor, para que as reações químicas se processem com uma maior estabilidade. Um leito com estas características é igualmente um meio que propicia elevadas taxas de transferência de calor e de massa, quando comparado por exemplo a um reator de grelha. Estas características devem-se às propriedades específicas da areia, que sendo um material de dimensões reduzidas e, devido ao facto de estar fluidizado, aumenta o contacto entre o material do leito e as partículas de combustível, melhorando, deste modo, as trocas de calor e de massa entre o leito, o gás de fluidização e as partículas de combustível.

O leito de partículas aquando da operação é mantido em agitação vigorosa, por ar denominado de primário, que é injetado por meio de difusores no fundo do leito e que escoo no sentido ascendente. Para velocidades baixas do escoamento, o ar percola pelo leito e este permanece fixo, mas aumentando a velocidade, o leito expande-se e quando a força ascendente do ar iguala o peso do leito, atinge-se a situação mínima de fluidização. Portanto, para valores superiores à velocidade mínima de fluidização, tipicamente 1-2 m/s, o ar além de percolar escoo-se sobre a forma de bolhas (Tarelho, 2001).

As temperaturas têm de ser mantidas entre os 700 °C e 1000 °C, de modo a prevenir a fusão das cinzas. Estes valores são mais baixos que observados durante a combustão em grelha (Coelho, 2010). Operando com esta gama de temperaturas previne-se a formação de óxidos de azoto, permitindo a queima de combustíveis com temperaturas de fusão de cinzas inferiores.

Este tipo de sistema de combustão permite a utilização de combustíveis com uma vasta gama de poder calorífico, teor em cinzas e humidade. É uma tecnologia particularmente adequada à queima de combustíveis “pobres”, com elevados teores em inertes e baixo PCI, embora haja a necessidade de um tratamento prévio para que o combustível não apresente dimensões superiores a 1 cm (Coelho, 2010). Estes sistemas apresentam também uma elevada eficiência, com baixa emissão de poluentes, um tipo de operação simples.

As principais desvantagens da combustão em leito fluidizado prendem-se com a quantidade de partículas finas no fluxo gasoso, exigindo sistemas de despoeiramento da caldeira eficientes e de um sistema de ventilação potente para vencer as perdas de carga do distribuidor e do leito. O problema da perda de material do leito juntamente com cinzas, é a necessidade de uma adição periódica de material do leito. Outras desvantagens traduzem-se nos longos períodos de arranque, que podem ir até as quinze horas. Subsiste a desvantagem de que estas instalações só são viáveis com potências nominais superiores a 30 MW; para potências inferiores, os custos de investimento e operação são bastante superiores quando comparados com sistemas de combustão em grelha (Coelho, 2010).

Existem diferentes tipos de leitos fluidizados, nomeadamente, os borbulhantes (AFBC, *Atmospheric Fluidized Bed Combustion*), os circulantes (CFBC, *Circulating Fluidized Bed Combustion*) e mais recentemente os pressurizados (PFBC, *Pressurized Fluidized Bed Combustion*), encontrando-se estes últimos ainda em fase de testes. (Ideias, 2008).

2.4.4 LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE E CIRCULANTE

Existem dois tipos de leitos fluidizados utilizados a nível industrial para combustão, o borbulhante e o circulante, representados esquematicamente na Figura 2-3. O que os distingue é a velocidade do escoamento gasoso no reator. Enquanto no leito fluidizado borbulhante (LFB) a velocidade do gás é moderada e o leito permanece no fundo da câmara de combustão, no leito fluidizado circulante (LFC) a velocidade do gás é elevada, permitindo transportar as partículas de combustível e o material inerte do leito juntamente com a corrente gasosa, sendo estas duas correntes matérias posteriormente separadas num ciclone, e parte dos sólidos recirculados para a câmara de combustão.

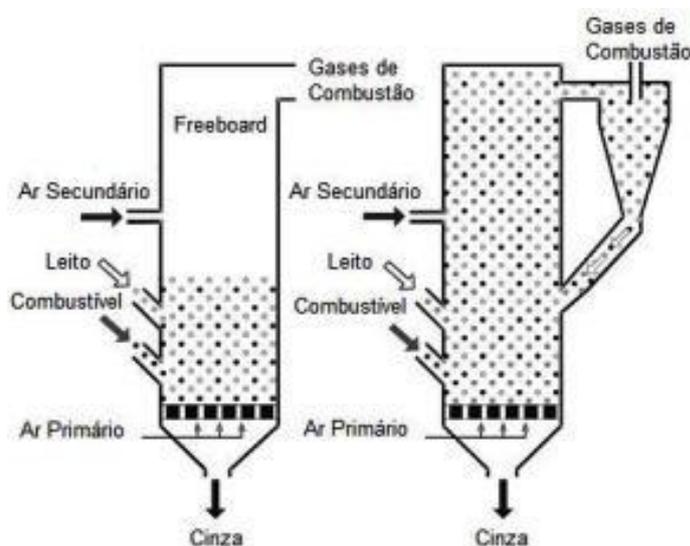


Figura 2-3 – Representação esquemática do reator de leito fluidizado borbulhante (esquerda) e de leito fluidizado circulante (direita). (Adaptado de Loo and Koppejan (2008)).

No leito fluidizado borbulhante, o ar primário é fornecido através do fundo do leito, este material encontra-se no fundo da caldeira e é normalmente composto por areia siliciosa com diâmetro entre 0,5 – 1,0 mm de diâmetro médio e a velocidade de fluidização varia entre 1,0 a 2,0 m/s. O ar secundário é normalmente fornecido através de várias entradas situadas em zonas superiores do leito, *freeboard*, para assegurar um fornecimento de ar por fases, reduzindo deste modo as emissões de NO_x .

As principais vantagens do leito fluidizado borbulhante são a flexibilidade em relação ao tamanho de partículas e ao teor de humidade dos combustíveis e permitir misturas de combustíveis ou co-combustão com outro combustível.

2.5 CONDIÇÕES OPERATÓRIAS NA COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

A combustão em leito fluidizado, tem na sua operação um conjunto de condições, que podem influenciar o decorrer de uma experiência. Deste modo é necessário o conhecimento destas condições para uma posterior compreensão de determinados fenómenos que possam ocorrer durante os ensaios de combustão.

2.5.1 VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

A fluidização é definida como a operação em que os sólidos finos em contacto com um gás ascendente que circula nos interstícios se passam a comportar como um líquido (Basu, 2006).

O fluido gasoso ao passar a velocidades baixas, em sentido ascendente ao leito de partículas finas, percola entre as partículas estacionárias, através dos espaços vazios existentes, designando-se assim de leito fixo. Ao aumentar-se a velocidade do gás é atingindo um ponto onde todas as partículas se encontram suspensas no fluido em ascensão, neste ponto a força de arrasto do fluido sobre as partículas contrabalançam o peso destas, assim a componente vertical da força de compressão entre partículas adjacentes desaparece e a perda de carga através de qualquer secção do leito iguala, praticamente, a massa do fluido e das partículas dessa secção. Nesta fase, o leito é considerado estar fluidizado à mínima fluidização ou em fluidização incipiente. Com o aumento do caudal gasoso acima desta fluidização, surgem grandes instabilidades no leito e este passa a comportar-se no regime borbulhante (Teixeira, 2010)

Um parâmetro de relevo na fluidização é a sua qualidade, ou seja, a facilidade com que cada partícula fluidiza. A qualidade de fluidização pode variar distintamente entre os sistemas gás-sólido e está dependente de diversos fatores, tais como: tamanho das partículas, razão de densidade fluido/sólido, geometria do reator, do tipo de sólidos usados e a suscetibilidade de aglomeração dos sólidos do leito (Kunii and Levenspiel, 1991).

Como é referido anteriormente quando o leito atinge uma fluidização incipiente, este passa a ter um comportamento de leito fluidizado. Nesse momento existe uma condição operatória que é necessário calcular denominada velocidade mínima de fluidização.

Kunii and Levenspiel (1991) apresentam uma correlação para partículas pequenas, Eq. 1, para se obter o cálculo da velocidade mínima de fluidização:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 * (\rho_s - \rho_G) * g}{150 * \mu_G} * \frac{\varepsilon_{mf}^3 * \phi_s^2}{1 - \varepsilon_{mf}}, \quad Re_{p,mf} < 20 \quad \text{Eq. 1}$$

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p * \rho_G * u_{mf}}{\mu_G} \quad \text{Eq. 2}$$

O número de Reynolds refere-se às partículas de leito com diâmetro d_p , nas condições de mínima fluidização. Em relação às variáveis de fração de vazios (ε_{mf}) e esfericidade encontram-se desenvolvidos em (Tarelho, 2001) e (Teixeira, 2010). Outros parâmetros diretamente relacionados com as propriedades do gás como a massa volúmica (ρ_G), é determinada pela equação dos gases perfeitos (considera-se para tal que o fluido gasoso usado se comporta como um gás perfeito) e a viscosidade dinâmica do agente de fluidização (μ_G) é determinada através de polinómios interpoladores (Teixeira, 2010).

2.5.2 EXCESSO DE AR

As partículas de combustível necessitam ter oxigénio suficiente para serem completamente oxidadas. Neste sentido, na combustão em leito fluidizado é fornecido um excesso de oxigénio ao processo. Pretende-se assim melhorar a eficiência de combustão. No entanto é sabido que, a mistura entre combustível e ar nunca é perfeita. Existiram áreas com deficiência em oxigénio e até mesmo áreas sem oxigénio (Basu, 2006).

Acima de 20 % de excesso de ar esta eficiência tem uma melhoria menos significativa. Os leitos fluidizados borbulhantes requerem um excesso de ar superior aos leitos fluidizados circulantes (Basu, 2006).

Um dos efeitos negativos da adição de um maior excesso de ar é na emissão de NO_x , onde se verifica um aumento de emissão com o aumento de excesso de ar (Zhu et al., 2009), tal acontece também com as emissões de SO_2 (Atimtay and Varol, 2009).

Inversamente ao efeito das emissões de NO_x a emissão de CO tende a diminuir com o aumento do excesso de ar (Atimtay and Varol, 2009).

O aumento de excesso de ar no reator pode arrefecer o reator a partir de determinado rácio, o que pode provocar uma diminuição da temperatura e desfluidização.

2.5.3 EFEITO DA PRESSÃO E TEMPERATURA

A eficiência da combustão aumenta geralmente com o aumento da temperatura no reator. O efeito da temperatura é especialmente importante para as partículas menos reativas, que tem regimes cinéticos controlados. O efeito é mais proeminente entre 700-850 °C do que abaixo desta gama. A operação na gama 730-850 °C diminui a concentração de CO e hidrocarbonetos (Teixeira, 2010).

O efeito da temperatura é sentido ao nível da velocidade mínima de fluidização, uma vez que uma maior temperatura reduz a velocidade mínima de fluidização (Choi et al., 1997). Este efeito é devido a viscosidade do gás, que aumenta com o aumento da temperatura. No caso de partículas com diâmetros grandes, o aumento da temperatura aumenta a velocidade mínima de fluidização (Yang, 2003).

A pressão é responsável por algumas alterações nos comportamentos dos reatores de leito fluidizado. Esta está diretamente relacionada com a expansão do leito, ou seja, com o aumento do leito há um aumento da expansão (Rong and Horio, 2001).

A pressão elevada gera fluxos gás-sólido mais homogêneos, reduzindo a velocidade de fluidização incipiente (Teixeira, 2010).

A pressão influencia também as interações entre as partículas e o fluido ou apenas entre partículas. Em relação ao efeito das partículas entre si e das partículas com o fluido verifica-se, a pressões mais elevadas, que a intensidade de colisões entre as partículas é moderada, e muito mais elevada quando se opera em condições de pressão atmosférica. O aumento de pressão conduz ao aumento da densidade do gás, conduzindo assim a um aumento de interação entre a partícula e o gás (força de arrasto). Deste modo, aumenta o espaço para as partículas se moverem, reduzindo as oportunidades de colisão e a ocorrência de atrito (Teixeira, 2010).

2.6 CO-COMBUSTÃO DE LAMAS E BIOMASSA

A combustão é um fenómeno cuja complexidade é bastante elevada, pois traduz-se em sucessivas reações homogêneas e heterogêneas (Teixeira, 2010).

Ao longo dos anos, têm-se procurado modelos matemáticos que pudessem traduzir uma reação de combustão de biomassa (Khan et al., 2009). Esta procura apresenta lacunas devido ao elevado grau de complexidade e inúmeros fatores, nomeadamente a composição da biomassa, que não apresenta sempre os mesmos elementos na sua

constituição, como o caso dos metais pesados, que influenciam significativamente a composição das cinzas e a sua gestão. Há ainda o teor em humidade, que pode ser muito variável, podendo até limitar o processo de combustão, neste caso, poderá ser necessário ou um pré-tratamento ou a adição de outro combustível. A composição do comburente, o ar, que também pode ser muito variável, tendo em conta que o ar é constituído por muitos elementos que podem variar nas suas concentrações consoante o local.

Os produtos de combustão são também complexos, consoante a composição da biomassa e do ar e do leito (no caso da CLF) usados na combustão. Há que considerar os vários poluentes atmosféricos emitidos, como o caso dos hidrocarbonetos e o óxido nítrico. Ainda a considerar as reações entre as espécies inorgânicas que conduzem à formação de escórias e aglomerados (cloretos, sulfatos, carbonatos e silicatos) (Teixeira, 2010).

A co-combustão de biomassa e lamas, tal como a combustão de biomassa é um fenómeno mais complexo, para ser estudado e compreendido, utilizando os sistemas de combustão existentes sem necessitar de muitas alterações (Spliethoff et al., 2000).

As lamas podem apresentar uma inúmera variedade de composições, dependendo da sua origem e tratamento, deste modo todas as características que a combustão apresenta, tornam-se mais complexas na co-combustão, como os produtos de combustão, os poluentes emitidos, a gestão das cinzas produzidas, os problemas de operação e ainda a formação de aglomerados e a desfluidização do leito no caso da CLF.

A co-combustão de lamas é já um método usado em vários países da Europa, pois é considerada uma solução razoável em termos de custo efetivo. Este tipo de sistemas é muito usado nos países escandinavos (Spliethoff et al., 2000). Com este tipo de sistema consegue-se um melhor aproveitamento e gestão de resíduos (por exemplo municipais), permitindo aproveitar um resíduo sem valor económico, num bem para a sociedade.

A co-combustão de biomassa e lamas tem sido sujeita a extensa investigação em instalações experimentais (Spliethoff et al., 2000) e tenderá a tornar-se bastante atrativa como recurso para produção de energia, se uso das cinzas resultantes não for um risco para a saúde (Spliethoff et al., 2000), portanto é necessário e muito importante ter em conta a composição e características das cinzas da co-combustão.

2.7 RESÍDUOS GERADOS DURANTE A COMBUSTÃO

Todos os processos de combustão originam resíduos sólidos, estes são provenientes da fração inorgânica do combustível. Dependem da composição do combustível, da tecnologia de combustão, da configuração e operação do sistema e das tecnologias de despoejamento aplicadas (Coelho, 2010). Em sistemas de combustão de leito fluidizado resultam dois tipos de frações de cinza as cinzas de fundo e cinzas volantes, estas últimas podem ser recolhidas no ciclone, no filtro de mangas e também em precipitadores electrostáticos.

As cinzas de fundo correspondem à fração de partículas grosseiras recolhidas na grelha, ou na câmara de combustão primária. É uma fração que normalmente se encontra misturada com areias, pedras e outras impurezas presentes na biomassa, ou no caso de CLF misturado com o material do próprio leito.

As cinzas volantes recolhidas no ciclone são a fração de partículas mais grosseiras, maioritariamente inorgânica, que são levadas na corrente e precipitadas na câmara de combustão secundária, na caldeira e principalmente nos ciclones ou multi-ciclones colocados no sistema de combustão. As cinzas volantes do filtro são relativas à fração de partículas mais finas, que são recolhidas nos filtros de fibras colocados normalmente após os ciclones ou multi-ciclones. Dependendo da eficiência da tecnologia uma parte destas partículas permanece na corrente gasosa devido às suas reduzidas dimensões, causando emissão de partículas finas.

2.7.1 CARACTERÍSTICAS DAS CINZAS RESULTANTES DA COMBUSTÃO

As cinzas são constituídas por elementos com uma variedade de formas, tais como cátions ligados a compostos orgânicos, sais inorgânicos e minerais (Khan et al., 2009).

A maioria dos componentes encontrados nas cinzas de biomassa são Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, P, Cl na forma de óxidos, hidróxidos, cloretos, sulfatos e carbonatos (Teixeira, 2010).

É de elevada importância ter em conta as características típicas das cinzas que resultam da combustão e co-combustão, uma vez que além da sua gestão como resíduo, podem causar durante o processo de combustão, problemas operacionais que podem ser minimizados conhecendo as características das cinzas e prevenir com uso de diferentes materiais ou diferentes estequiometrias, evitando que determinadas reações aconteçam de forma indesejada.

A Tabela 2-8 representa a análise química realizada por fluorescência raio-X que se subdivide entre cinza volante e cinza de fundo, ambas em combustão e co-combustão em LF.

Tabela 2-8 – Composição química (determinada por fluorescência de raio-X) das cinzas volantes e de fundo obtidas durante experiências de combustão e co-combustão de lamas e biomassa (%massa bs).

	Cinza Volante		Cinza de Fundo
	Combustão de resíduos florestais*	Co-combustão de resíduos florestais e lamas*	Co-combustão de casca e lamas ⁺
SiO₂	41,0	28,0	90,0
Fe₂O₃	2,6	2,2	0,7
Al₂O₃	9,3	6,2	2,6
TiO₂	0,4	0,3	0,1
CaO	11,4	25,4	3,6
MnO	0,3	0,7	0,1
MgO	2,3	5,0	0,4
P₂O₅	0,9	0,9	0,1
Na₂O	0,9	3,3	0,3
K₂O	3,9	3,2	1,0

*Referido em (Rajamma et al., 2009)

⁺Referido em (Latva-Somppi et al., 1998)

A Tabela 2-8 demonstra uma comparação de características das cinzas entre cinzas volantes de co-combustão e cinzas de fundo de co-combustão. Os elementos que se diferenciam mais são o Ca, bastante maior na cinza volante e o Si que é consideravelmente maior na cinza de fundo, embora elementos como o Mg, Na e K sejam encontrados em maior percentagem nas cinzas volantes.

2.7.2 PROBLEMAS ASSOCIADOS ÀS CINZAS NA CO-COMBUSTÃO

A caracterização e a recuperação das cinzas são processos importantes de estudo, uma vez que estas condensam nas paredes e nos diversos equipamentos do reator, provocam a formação de escórias e problemas de aglomeração, que consequentemente conduzem à desfluidização do reator de leito fluidizado (Teixeira, 2010).

Na combustão, a altas temperaturas, em leito fluidizado, sabe-se que os conteúdos inorgânicos das cinzas de combustão de biomassa podem reduzir o ponto de fusão das cinzas, formando compostos de baixo ponto de fusão e camadas líquidas e viscosas nos leitos, através da interação destes compostos com o material do leito ou através de

reações químicas entre ambos. Isto pode causar graves problemas operacionais durante a combustão, como a formação de depósitos e formação de escórias.

A formação destes compostos está intimamente relacionada com a temperatura, pois assim que a temperatura do leito atinge o ponto de fusão das cinzas pode ocorrer o aumento do tamanho das partículas no leito e a formação de aglomerados, e como consequência a ocorrência de desfluidização do leito (Arvelakis et al., 2005), (Fryda et al., 2008), (Öhman and Nordin, 1998). (Fryda et al., 2008) afirmam que com o aumento da temperatura, a viscosidade das fases “*melts*” de cinza aumenta conduzindo a uma rápida desfluidização. Por outro lado, para a mesma velocidade de gás e temperatura de combustão, um aumento no tamanho das partículas conduz a uma rápida desfluidização, devido à baixa área superficial, resultado das camadas finas de cinza no leito, sendo por isso, importante o estudo das características químicas das cinzas do combustível e das cinzas de fundo, cinzas volantes e dos compostos fundidos resultantes durante o processo de conversão da biomassa.

2.8 TECNOLOGIAS DE DESPOEIRAMENTO

Todos os sistemas de combustão, ou co-combustão, necessitam na sua instalação de um sistema eficiente de remoção de partículas. Sem este sistema seria impossível controlar a quantidade de poluentes emitidos e ainda as características das partículas emitidas.

No conjunto das partículas que podem ser emitidas, as de menor granulometria são as que apresentam as maiores concentrações de metais pesados e logo, as mais perigosas para a saúde. Deste modo é de extrema importância conseguir uma elevada eficiência de remoção (Ohlström et al., 2006). As tecnologias usualmente usadas, nos sistemas de combustão são os ciclones e multi-ciclones (conjunto de vários ciclones), os filtros de mangas e ainda os precipitadores eletrostáticos, estes últimos não são abordados, por não serem neste trabalho, usados como tecnologia de despoeiramento.

2.8.1 CICLONES E MULTI-CILONES

Um dos equipamentos mais usados nos sistemas de combustão é o ciclone, ou vários ligados entre si, formando um sistema de multi-ciclones. Estes são separadores gás-sólido amplamente usados na remoção de partículas sólidas ou líquidas que estejam presentes na corrente gasosa. Caracterizam-se principalmente pela sua elevada eficiência, na remoção de partículas grosseiras e pesadas, com diâmetro superior a 10

mm, mas limitados quando existem poeiras e aerossóis muito finos. As eficiências típicas de remoção situam-se entre os 50-90 % no caso de partículas com dimensões entre os 1,0 e 100 μm , mas com uma eficiência típica, para uma partícula de 10 μm , de 90 % (Ohlström et al., 2006)

A separação ciclônica de partículas é essencialmente assente na força da gravidade e na força centrífuga. A corrente gasosa penetra tangencialmente num corpo circular e devido às forças centrífugas as partículas colidem com as paredes e descem, possibilitando a sua remoção no fundo, enquanto a corrente gasosa sai pelo topo do ciclone (Loo and Koppejan, 2008). Para além da elevada eficiência na remoção de partículas grosseiras os ciclones tem um custo menor, quando comparado com outras tecnologias de despoeiramento, e permitem uma facilidade de operação e manutenção. Os ciclones são bastante resistentes, o que é vantajoso para poder operar com condições extremas de temperatura e pressão. Os ciclones são aplicados normalmente no pré-despoeiramento, ou seja, instalados a montante de outro sistema de despoeiramento, como os filtros de mangas e/ou precipitadores eletrostáticos.

Os multi-ciclones, tal como o nome indica, são vários ciclones de menores dimensões ligados normalmente em paralelo. Estes apresentam algumas vantagens em relação aos ciclones convencionais, tais como: menor perda de carga, maior eficiência, custo inferior, necessitam de um espaço menor comparativamente ao espaço de vários ciclones para obter a mesma eficiência e uma maior resistência à erosão. No entanto, apresentam uma grande desvantagem que é a possibilidade de frequentes entupimentos. A Figura 2-4 representa um ciclone e um multi-ciclone e algumas das suas características.

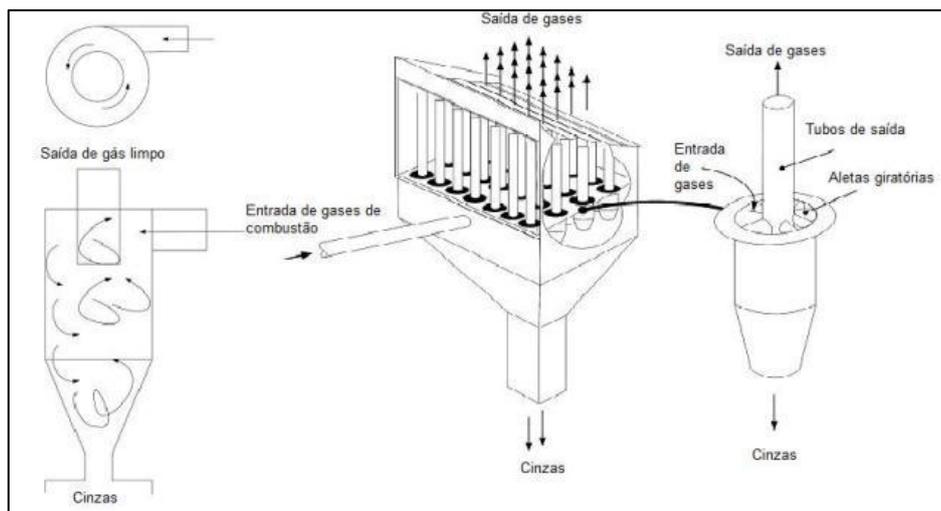


Figura 2-4 - Aspeto geral de um ciclone (à esquerda) e de um multi-ciclone (à direita). (Adaptado de (Loo and Koppejan, 2008)).

2.8.2 FILTRO DE MANGAS

Os filtros de mangas são uma tecnologia de despoejamento em que o gás atravessa um meio filtrante, constituído por várias mangas de uma tela porosa dispostas verticalmente em paralelo.

As partículas são retidas nas mangas devido aos mecanismos de captura aerodinâmica. Inicialmente são depositadas as partículas de maior dimensão, criando um bolo de filtração, tornando assim o meio filtrante mais eficaz, retendo assim partículas mais pequenas. Atingida uma espessura considerável, o bolo de filtração começa a impor perdas de carga elevadas, tornando necessária uma limpeza, designada descolmatização através de mecanismos de batimentos mecânicos ou fluxos de ar (Matos and Pereira, 2007). As vantagens desta tecnologia são as elevadas eficiências de remoção de partículas muito finas e a possibilidade de recolha do material seco. Embora seja, uma tecnologia sensível à humidade relativa, conduzindo a fenómenos de condensação, a oxidações ácidas, que conduzem à destruição do material constituinte das mangas precocemente e ainda a temperaturas máximas de operação de 250 °C (Matos and Pereira, 2007).

Esta tecnologia apresenta eficiências típicas de remoção entre 99,00 - 99,99 % para partículas com dimensões compreendidas entre os 0,01 e os 100 μm (Ohlström et al., 2006). Na Figura 2-5 está representado um filtro de mangas com batimentos mecânicos e um filtro de mangas com fluxo de ar e as suas principais características.

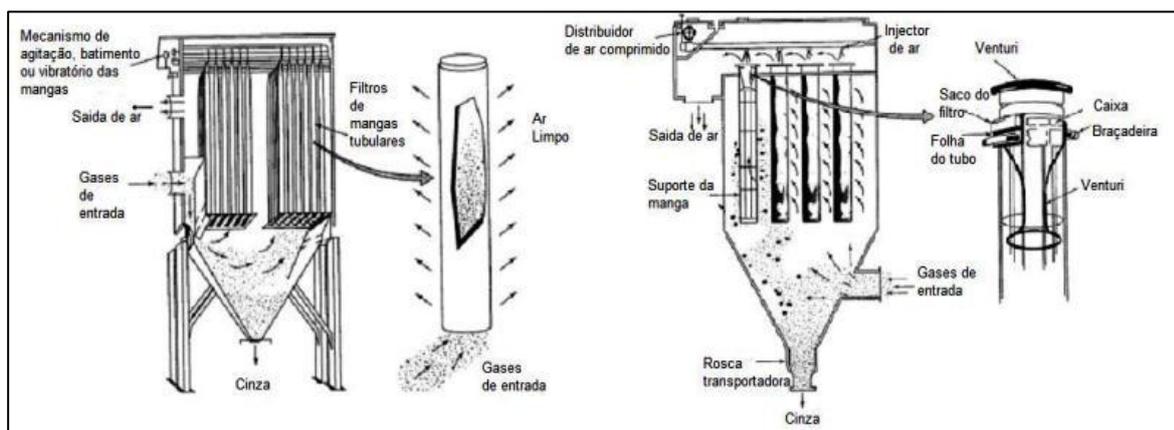


Figura 2-5 - Filtro de mangas com sistema de batimento mecânico (à esquerda) e filtro de mangas com fluxo de ar (à direita). Fonte: Adaptado de (Loo and Koppejan, 2008).

3 TRABALHO EXPERIMENTAL

O terceiro capítulo deste trabalho aborda todas as infraestruturas, operações, caracterizações, preparações, condições e conhecimentos necessários antes dos ensaios experimentais. Nesta introdução ao trabalho experimental são também desenvolvidos cálculos necessários à realização dos ensaios experimentais.

3.1 INFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL

A infraestrutura experimental à escala piloto usada neste trabalho, é constituída por um reator de leito fluidizado borbulhante, projetado para uma potência nominal de $20 \text{ kW}_{\text{th}}$ e um conjunto de equipamentos indispensáveis para a operação do mesmo.

A instalação é composta por um sistema reativo e um conjunto de equipamentos acessórios, este é composto por um sistema de amostragem de gases e temperatura, um sistema de alimentação de combustíveis, uma unidade de refrigeração e um circuito pneumático de gases (ar primário, ar secundário, gás propano para realizar o pré-aquecimento do reator e azoto de segurança). O sistema reativo é composto por uma câmara de combustão (leito mais freeboard) com 0,25 m de diâmetro interno e 2,2 m de altura útil e um leito de areia de 0,23 m de altura quando fixo. É constituído por quatro corpos cilíndricos flagelados (topo, intermédio superior, intermédio inferior e fundo) (Tarelho, 2001). Na Figura 3-1 e Figura 3-2, apresentam-se o aspeto e o esquema, que respetivamente representam a instalação experimental usada nos ensaios realizados de combustão.



Figura 3-1 - Sistema experimental de combustão – aspecto do reator à escala piloto.

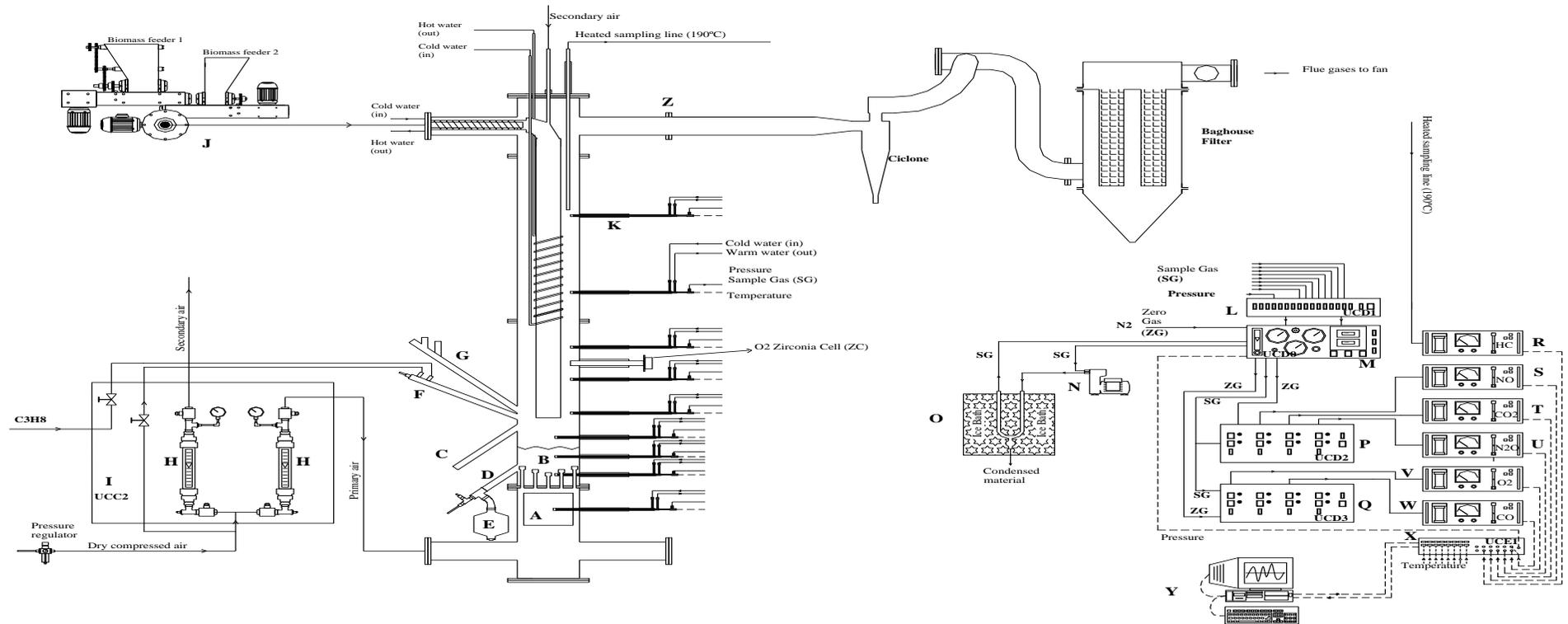


Figura 3-2 – Representação esquemática do sistema experimental piloto. Legenda: Linha Tracejada – Circuito elétrico, Linha Contínua – Circuito Pneumático, A – Sistema de aquecimento do ar primário, B - Leito de areia, C – Nível de controlo dos sólidos do leito, D – Local de descarga dos sólidos do leito, E – Silo de descarga dos sólidos do leito, F – Queimador do gás propano, G – Pórtico para a visualização da superfície do leito, H – Medidor de fluxo de ar (primário e secundário), I – Unidade de Controlo e Comando (UCC2), J – Alimentadores de Biomassa, K – Sonda de amostragem de gás arrefecida com água, L, M, P, Q – Unidades de comando e distribuição de gás (UCD0, UCD1, UCD2, UCD3), N – Bomba de amostragem gasosa, O – Unidade de condensação do gás para a remoção da humidade, R, S, T, U, V, W – Analisadores automáticos de gás, X – Unidade de comando eletrónica (UCE1), Y – Computador de aquisição data e sistema de controlo e Z – Canal de exaustão para o ciclone.

3.1.1 SISTEMA REATIVO

O sistema reativo é constituído pelo reator de leito fluidizado, e por um conjunto de equipamentos acessórios, que têm como finalidade permitir a operação do reator. O conjunto de equipamentos acessórios inclui: unidade de controlo e comando (UCC2) responsável pelo suporte do circuito elétrico de comando da operação do reator (inclui o controlo do sistema de aquecimento elétrico e do sistema de pré-aquecimento com gás propano e respetivo queimador) e o circuito pneumático de gases (inclui o ar primário e ar secundário e o gás propano para o pré-aquecimento do reator), as unidades de alimentação de biomassa e a unidade de arrefecimento de água.

O reator de leito fluidizado possui uma placa de distribuição constituída por dezanove injetores, orientados perpendicularmente ao escoamento gasoso, para a introdução de ar primário. O ar secundário é adicionado 20 cm acima da superfície do leito fixo (Figura 3-2). O reator possui uma série de portos que suportam um queimador de gás propano, a adição de sólidos e um conjunto de sondas para adição de gás combustível, arrefecimento e amostragem (Teixeira, 2010).

3.1.2 ALIMENTAÇÃO DE BIOMASSA E LAMAS

Os alimentadores de biomassa e lamas foram pensados e dimensionados para permitir uma variação dos caudais admitidos ao reator de leito fluidizado tanto de biomassa (casca de eucalipto, casca de pinheiro, *pellets*, etc.) como lamas que assim permitem uma vasta gama de operação. Existem dois tipos de alimentadores instalados no reator piloto. O sistema usado é constituído por dois reservatórios e três unidades de parafusos sem-fim autónomas e ainda um outro sistema composto por um reservatório e um parafuso sem-fim, embora não usado neste trabalho. O primeiro sistema de alimentação de biomassa referido está instalado no topo do reator como mostra na Figura 3-3, os dois reservatórios e os respetivos parafusos sem-fim (Ideias, 2008).



Figura 3-3 - Sistema de alimentação dos combustíveis, o alimentador de lamas (à esquerda) e o alimentador de biomassa (à direita).

Este sistema é constituído por dois reservatórios, para permitir obter misturas, tal como neste trabalho, dois tipos de combustíveis nas quantidades necessárias. Cada um dos reservatórios dispõe de um mecanismo de destruição de agregados e de agitação do combustível, para impedir a formação de cavidades no material dentro do reservatório, aquando da alimentação. O segundo sistema de alimentação de biomassa encontra-se instalado na parte inferior do leito fluidizado e serve para a admissão de combustíveis e outro tipo de materiais ao reator, que pelas suas características granulométricas, propriedades físicas e caudal (kg/h) possam ser admitidos por este sistema. Exemplos de este tipo de material são o carvão, e materiais adsorventes (calcário, dolomite, etc.). A composição deste sistema de alimentação é de dois silos de combustíveis e por dois parafusos sem-fim (Ideias, 2008).

3.1.3 CALIBRAÇÃO DOS ALIMENTADORES

A calibração dos alimentadores foi efetuada usando uma técnica simples. Esta consistia num determinado intervalo de tempo, em recolher uma determinada massa de combustível para um recipiente (utilizou-se uma garrafa de PET de 1,5 L cortada em cima previamente pesada), posteriormente à recolha, pesou-se o combustível recolhido e dividiu-se esse valor pelo intervalo de tempo durante a qual foi recolhido, segundo a Eq. 3.

$$\dot{m} = \frac{\text{massa recolhida no recipiente}}{\text{intervalo de tempo}} = \frac{m}{\Delta t} \quad \text{Eq. 3}$$

Para existir um controlo do caudal a ser debitado, ou seja, para aumentar ou diminuir o caudal de biomassa a admitir ao leito fluidizado, foi utilizado um variador de corrente elétrica ($D_{inverter}$) que permite variar a velocidade de rotação do motor e deste modo dar a possibilidade de regular o caudal mássico da alimentação de biomassa. O indicador é uma informação digital dada pelo variador de corrente elétrica, que possa ser relacionada com o caudal mássico admitido. O procedimento de calibração dos alimentadores, consiste então em deixar descarregar o alimentador de biomassa num determinado tempo, numa dada posição do indicador e no final do processo pesar a massa descarregada. Efetua-se a repetição do processo diversas vezes, para diferentes valores de indicador do controlador de velocidade. Obtém-se assim uma curva de calibração para cada alimentador e material. As curvas de calibração determinam-se através da Eq. 4 e são apresentadas na (Figura 3-4):

$$\dot{m} \left[\frac{g}{min} \right] = a_0 + a_1 \cdot f(\text{indicador})$$

Eq. 4

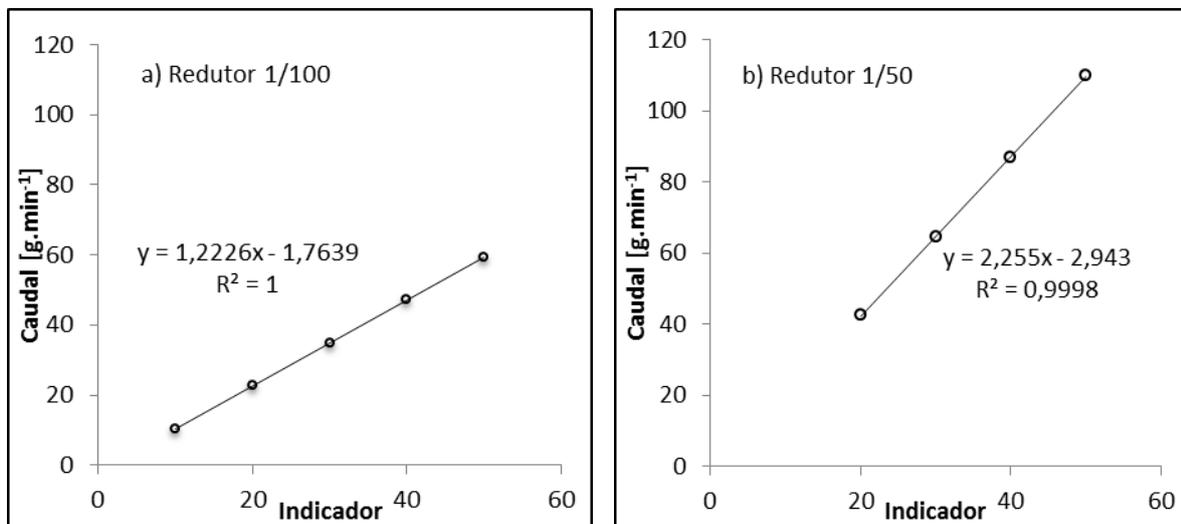


Figura 3-4 - Caudal mássico ($g \cdot min^{-1}$) em função do valor do indicador do controlador de velocidade para os alimentadores de lama (a esquerda) e biomassa (a direita).

3.1.4 ALIMENTAÇÃO DE AR

A alimentação de ar ao reator é realizada através da adição de ar comprimido, proveniente da rede instalada no departamento. A instalação experimental permite

efetuar adição de ar a dois níveis: no leito (ar primário) e no freeboard (ar secundário). O caudal de ar fornecido ao reator é regulado por dois rotâmetros Khrône KG21122, cujas curvas de calibração se encontram na Figura 3-5.

As curvas de calibração são dadas pela Eq. 5, onde h representa a posição do flutuador na escala do rotâmetro e Q_{ar} o caudal volumétrico definido nas condições de referencia (P_{PTN} e T_{PTN}). A calibração foi realizada para uma pressão nanométrica de 0,8 bar.

Para a calibração usou-se um medidor de caudal ligado ao sistema de aquisição de dados da UCC2. Variando a altura (h) do flutuador verifica-se o caudal de ar (L_{PTN}/min), para cada h do flutuador, registada pelo caudalímetro, deste modo obtiveram-se os dados que levaram a construção das curvas de calibração para os dois rotâmetros a seguir apresentadas (Figura 3-5).

$$Q_{ar} (L_{PTN}/min) = a_0 + a_1 \times h$$

Eq. 5

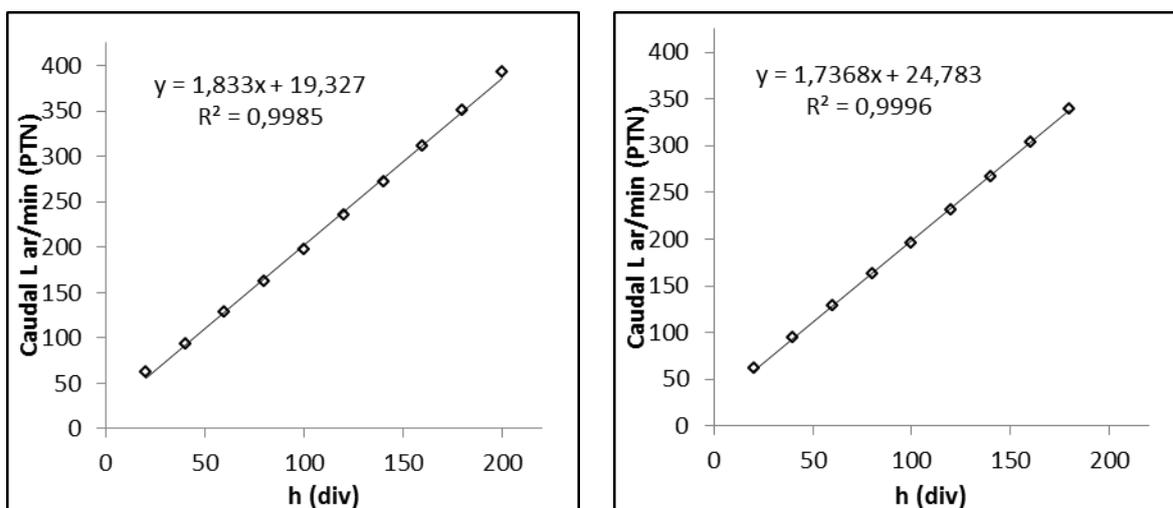


Figura 3-5 – Curvas de calibração ($P@0,8$ bar) de rotâmetros para a medição do ar primário (à esquerda) e secundário (à direita), instalados na UCC2.

3.1.5 UNIDADE DE ARREFECIMENTO

O sistema de combustão usado liberta uma grande quantidade de energia sob a forma de calor, que deve ser controlada, evitando que esta danifique os equipamentos. Por este motivo a instalação tem um sistema de extração de calor, com várias funções: remover o excesso de calor libertado, de modo a que a operação da instalação seja segura e possa

prevenir efeitos negativos das elevadas temperaturas nos equipamentos, prevenir a fusão de cinzas no leito e arrefecer as sondas de amostragem promovendo o *quenching* das reações químicas em fase gasosa, isto é, um congelamento imediato das reações gasosas de modo a evitar a passagem de compostos indesejados, tais como alcatrões, para que os gases analisados transmitam a realidade dentro do reator.

O sistema é composto por um reservatório de água com cerca de 100 L, um reservatório de amortecimento com cerca de 70 L, oito sondas que permitem o arrefecimento do leito, através da passagem contínua de água arrefecida, regulando a temperatura, penetrando mais (arrefecendo) ou menos (aquecendo) a sonda no interior do leito.

O sistema de arrefecimento está ligado por um sistema de tubos que permite o arrefecimento das sondas de amostragem (promovendo o *quenching*). O arrefecimento é feito com um equilíbrio água-gelo num copo, na extremidade exterior da sonda, que submerge o filtro no interior, condensando assim os alcatrões e compostos indesejados (Figura 3-6), evitando a passagem destes na amostragem gasosa. O sistema está ligado a uma sonda de zircónio permitindo também o seu arrefecimento.



Figura 3-6 – Torre de arrefecimento do sistema de refrigeração do reator de leito fluidizado (à esquerda) sonda de amostragem com condensados (à direita).

3.2 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA

O sistema de amostragem e análise gasosa utilizado é constituído por um conjunto de analisadores automáticos de gás, quinze termopares, um sensor de pressão, um conjunto de unidades de controlo e distribuição de gás e por nove sondas de amostragem de gás

de combustão localizadas ao longo do reator (Figura 3-7). Nas experiências de combustão realizadas neste trabalho, foram utilizados analisadores de gás online para os seguintes gases: O_2 , CO_2 , CO , e uma sonda de zircônio também para análise de O_2 .



Figura 3-7 - Sistema de amostragem e análise gasosa (à esquerda) parte anterior de uma sonda de amostragem (à direita).

A amostragem do gás de combustão pode ser realizada a partir de nove sondas arrefecidas com água, que se localizam a diferentes alturas ao longo do reator, duas na zona do leito e sete no freeboard. As sondas de amostragem possuem um filtro de lã cerâmica localizada na ponta para a filtragem de partículas e um filtro de partículas arrefecido em água líquida em equilíbrio com gelo na parte posterior, para além disso, possuem ainda um termopar que permite a leitura da temperatura dos gases no interior da câmara de combustão. Neste trabalho, foram amostrados os gases de combustão somente a 220 cm acima da placa distribuidora, isto é, na exaustão.

3.3 OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO

Para a operação do reator piloto de leito fluidizado, durante a co-combustão de biomassa e lamas biológicas distinguem-se duas fases: o pré-aquecimento até se atingir uma temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ no leito, de modo a obter-se a condição de fluidização (em simultâneo com a adição de ar primário) e uma segunda fase com co-combustão, onde a temperatura varia entre os $700\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, para se efetuar os ensaios.

A fase de pré-aquecimento decorre com co-combustão de uma mistura de gás propano e ar, elevando a temperatura do reator. O aquecimento do ar de fluidização é realizado através de um forno elétrico colocado na base do reator.

A combustão de propano é realizada num queimador piloto. O queimador mantém uma chama estável e independente do funcionamento do ar de fluidização, responsável por ser a fonte de ignição da mistura. Esta é controlada auditivamente e visualmente, através dos dois visores existentes no reator, ao mesmo tempo que a temperatura do leito é monitorizada de forma contínua, através do sistema de aquisição de dados provenientes dos termopares instalados. Com a temperatura de 500 °C atingida, inicia-se a adição de combustível sólido, no caso deste trabalho, inicia-se com biomassa. Assim que atinja uma temperatura perto de 750 °C os sistemas de aquecimento auxiliares (gás propano e forno elétrico) são desligados e o reator passa a ser operado só com combustível sólido, nesta fase adiciona-se as lamas à mistura de combustível.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

Num reator de leito fluidizado, devem conhecer-se a composição dos materiais intervenientes. Uma vez que as reações neste tipo de reator, envolvem a fluidização de partículas e nem sempre é possível obter condições de fluidização satisfatórias, pois diferentes materiais, e diferentes composições resultam em diferentes comportamentos de fluidização.

Deve também ter-se em conta, que os combustíveis e suas propriedades apresentam aspetos relacionados com a elutriação (fenómeno em que o gás ao abandonar o leito transporta partículas suspensas para o *freeboard*) do material combustível, pois este pode apresentar características físicas não apropriadas à queima neste tipo de reator (diâmetro, humidade), e provocar portanto problemas operacionais e ambientais, relacionados com emissão de poluentes.

É então necessário conhecer a composição, dos combustíveis intervenientes nos ensaios experimentais. Para isso efetuaram-se um conjunto de procedimentos de modo a determinar estas características.

3.4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS COMBUSTÍVEIS

Foram realizadas várias análises para a determinação da composição química dos combustíveis. Estas três análises foram, a imediata (humidade), a próxima (cinzas, teor em voláteis e carbono fixo) e a elementar (C, H, O, N, S). Esta composição é necessária para que se possam realizar os cálculos teóricos para os ensaios de combustão e co-

combustão e assim, através de um balanço mássico, determinar os caudais necessários de alimentação para que se cumpram as estequiometrias dentro do reator.

São apresentados na Tabela 3-1 os resultados das análises realizadas aos combustíveis usados nos ensaios de combustão e co-combustão (testes realizados no Laboratório Nacional de Energia e Geologia – LNEG).

Tabela 3-1 – Caracterização química dos combustíveis usados nas experiências de combustão.

	Biomassa	Lamas Secundárias
Análise Imediata (% btq)		
Humidade	5,82	3,85
Voláteis	73,01	31,34
Cinzas	1,33	55,20
C. Fixo*	19,84	9,55
Análise Elementar (% bs)		
C	51,70	57,41
H	6,72	30,31
N	0,29	3,42
S	0,02	2,83
O*	39,86	5,76
Poder Calorífico (MJ.kg⁻¹ bs)		
PCI	20,34**	10,66**
PCS	21,81 ^b	11,41 ^a

* Determinado por diferença

** Determinado pela relação em (Matos, 2009). (Ver anexo A.1)

^a Cálculo através de Eq.[19] em (Thipkhunthod et al., 2005). (Ver anexo A.1)

^b Cálculo através de Eq.[3] em (Channiwala and Parikh, 2002). Ver anexo A.1)

3.4.2 PREPARAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

Para os ensaios experimentais de combustão, foi necessário proceder a alguns processos físicos nomeadamente secagem e peneiração para que os combustíveis pudessem ser alimentados ao reator e assim obter os requisitos necessários de caudais mássicos.

As lamas secundárias, provenientes da ETAI (estação de tratamento de água industrial) de uma empresa celulósica do Norte de Portugal, foram recolhidas, na própria ETAI, procedendo-se ao seu transporte para as instalações do Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro. O tratamento das lamas iniciou-se

quanto estas foram colocadas de modo a criar uma camada com cerca de 6 cm de espessura, sob uma tela porosa e num plano inclinado que permitiu o escoamento da água. Assim através do processo de secagem ao ar com revolvimento, com o auxílio de um ancinho, procedeu-se a uma secagem de cerca de 70 % da humidade das lamas.

Na secagem das lamas, pretendeu-se avaliar a diferença da secagem ao ar livre com a secagem no interior. Para tal recolheram-se quatro tabuleiros para secagem no interior e quatro tabuleiros para secagem no exterior, dos quais dois eram tabuleiros com metade da capacidade de modo a formar uma camada mais fina e os outros dois com a capacidade total do tabuleiro. Recolheu-se ainda em tabuleiros mais pequenos, lamas para avaliar a secagem em aglomerados e em grânulos de diâmetro médio mais pequeno mas só no interior do laboratório. Após a secagem, estas sofreram uma peneiração manual, com um peneiro de 5 mm para separar alguns aglomerados e para homogeneizar o combustível (Figura 3-8).

Em relação à biomassa, esta teve um tratamento semelhante ao das lamas. A biomassa foi adquirida a partir de um parque de combustível, resultante dos restos do corte de eucalipto, para a indústria do papel. Esta biomassa foi recolhida incluindo troncos com diâmetro inferior a 8 cm, ramos e folhas, para representando toda a estrutura do eucalipto.

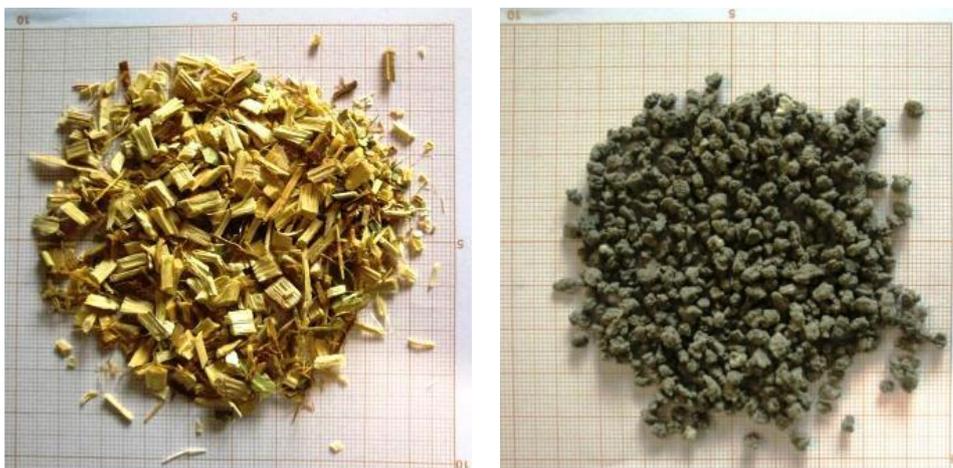


Figura 3-8 - Aspeto dos combustíveis usados após as etapas de pré-tratamento para redução de tamanho e secagem, biomassa florestal (à esquerda), lamas biológicas (à direita).

A biomassa florestal foi introduzida num destroçador (Figura 3-9), constituído por uma combinação de facas e martelos, obtendo-se a estilha. A estilha foi recolhida e previamente seca (em média um dia ao ar livre), pois apresentava humidades médias de

25-30 %. A estilha foi posteriormente peneirada manualmente com um peneiro de 5 mm, igual ao usado nas lamas, mais uma vez para poder separar os pedaços maiores de biomassa que poderiam provocar uma alimentação heterogénea ao reator. Ulteriormente à peneiração se ainda se verificasse alguma humidade, era colocado novamente ao ar, sendo armazenado com uma humidade média entre 9-11 %.



Figura 3-9 – Destroçador usado para produzir estilha a partir de resíduos de biomassa florestal.

De modo semelhante às lamas, foi também realizado um ensaio de secagem de biomassa para avaliar a secagem no interior e no exterior ao ar livre. Este à semelhança das lamas consistiu no uso de tabuleiros meio cheios e tabuleiros cheios.

3.4.3 REFERÊNCIAS USADAS NA SECAGEM DOS COMBUSTÍVEIS

Foram criadas uma série de referências para as amostras de forma a que se pudesse facilmente identificar-se quais os combustíveis, locais e condições, na análise dos ensaios de secagem. As referências encontram-se detalhadas na Tabela 3-2 e descrevem o modo como foram os ensaios de secagem, variando a quantidade de biomassa no tabuleiro (espessura) o local (interior ou exterior do laboratório) e o modo como foi colocado o combustível, no caso das lamas houve um ensaio com lamas aglomeradas e lamas granuladas.

Tabela 3-2 - Conjunto de referências para a secagem de lamas e biomassa, em tabuleiros de alumínio ao ar.

Referência	Descrição
LS MI	Lamas secundárias num tabuleiro com metade da capacidade no interior do laboratório
LS ME	Lamas secundárias num tabuleiro com metade da capacidade no exterior do laboratório
LS CI	Lamas secundárias num tabuleiro com a sua capacidade total no interior do laboratório
LS CE	Lamas secundárias num tabuleiro com a sua capacidade total no exterior do laboratório
LS A	Lamas secundárias aglomeradas num tabuleiro no interior do laboratório
LS G	Lamas secundárias granuladas num tabuleiro no interior do laboratório
B MI	Biomassa num tabuleiro com metade da capacidade no interior do laboratório
B ME	Biomassa num tabuleiro com metade da capacidade no exterior do laboratório
B CI	Biomassa num tabuleiro com a sua capacidade total no interior do laboratório
B CE	Biomassa num tabuleiro com a sua capacidade total no exterior do laboratório

3.5 LEITO DO REATOR

O leito era constituído por areia (essencialmente sílica), que é um material particulado e inerte. Esta foi recolhida na mesma empresa celulósica do Norte de Portugal que as lamas, transportada num contentor plástico. Ulteriormente procedeu-se a uma peneiração manual com recurso a peneiros ASTM, de modo a que a areia não possuísse grãos com diâmetro superior a 1 mm.

O leito usado nos ensaios deste trabalho, era constituído aproximadamente por 17 kg de areia, resultando em aproximadamente 23 cm de altura de areia no reator quando o leito se encontra fixo.

Foi efetuada uma análise da função densidade mássica de ocorrência, $g(dp)$, que é uma função contínua que traduz a abundância em massa das partículas em função do tamanho (diâmetro), encontra-se desenvolvida em A Figura 3-10 traduz a distribuição cumulativa inferior ponderal para as partículas usadas nos ensaios de combustão.

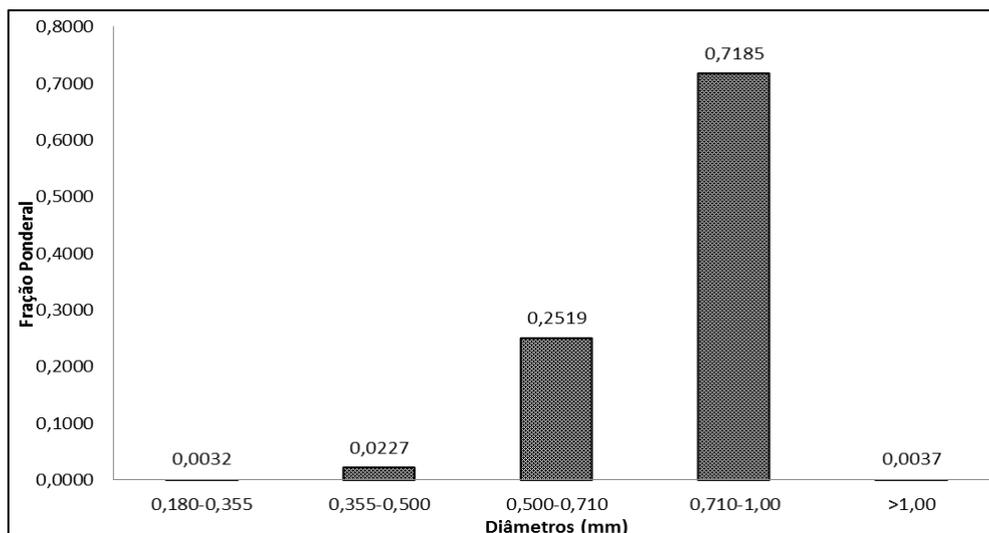


Figura 3-10 - Análise da distribuição granulométrica do leito usado.

Para a realização deste trabalho fez-se um cálculo da velocidade mínima de fluidização, com base na literatura. Para tal foi necessário um conjunto de dados apresentados na Tabela 3-3:

Tabela 3-3 - Características físicas das partículas do leito usado.

Classe granulométrica [mm]	d_{pRR} (médio)[mm]	ϕ_s [-]	ε [-]	ρ_p [kg/m ³]	m_b [kg]
0,000-1,00	0,808	0,86	0,40	2600	17

Foi necessário para o cálculo dessa velocidade mínima, o diâmetro médio de partículas que foi calculado através de uma distribuição de Rosin-Rammler que se encontra desenvolvida em (Matos and Pereira, 2007). O valor do diâmetro médio (d_{pRR}) obtido foi de 0,808 mm.

Quanto ao ar de combustão, foi necessário determinar algumas das suas características, representadas na Tabela 3-4:

Tabela 3-4 - Parâmetros operacionais do gás de combustão.

T_{op} [K]	P_{op} [Pa]	ρ_g [kg.m ⁻³]*	μ_g [kg/m.s]*
962,1	102639	0,370	4,161E-05

* Determinado através da equação dos gases perfeitos

+ Determinado através de polinómio interpolador

Assim obteve-se uma velocidade mínima de fluidização teórica (u_{mf}) que se encontra apresentada na Tabela 3-5:

Tabela 3-5 - Valor obtido para a velocidade mínima de fluidização e respetivo Reynolds associado.

Valor da velocidade mínima de fluidização teórico	
u_{mf} [m/s]	$Re_{p,mf}$
0,210	1,511

A velocidade de fluidização usada nos ensaios é sensivelmente duas vezes a velocidade mínima de fluidização (u_{mf}). Este cálculo foi obtido a partir do caudal operacional (Q_{actual}) através da Eq. 6 e da divisão deste pela área do reator.

$$Q_{actual,PTN} * \frac{P_{PTN}}{T_{PTN}} = Q_{actual} * \frac{P_{actual}}{T_{actual}} \quad \text{Eq. 6}$$

$$u_f = \frac{Q_{actual}}{A_{reator}} \quad \text{Eq. 7}$$

A Tabela 3-6 apresenta os dados que permitiram obter a relação entre a velocidade mínima de fluidização (u_{mf}) e a velocidade de fluidização (u_f). De referir que o Q_{actual} é referente ao caudal usado nos ensaios nas condições de temperatura e pressão operatórias.

Tabela 3-6 - Parâmetros usados para o cálculo da relação entre a velocidade mínima de fluidização e a velocidade de fluidização

A_{reator} (m ²)	Q_{actual} (m ³ /min)	u_f (m/s)	u_f/u_{mf}
0,049	1,340	0,455	2,167

Para que um leito fluidizado opere no regime borbulhante, a velocidade de fluidização deve ser da ordem de $3 \times u_{mf}$ (Kunii and Levenspiel, 1991) (Kalia et al., 2011), esta condição permite ter propriedades hidrodinâmicas do leito adequadas, e promove uma boa mistura dos diversos materiais no leito do reator (leito, combustível, carbonizado e

cinza). Neste trabalho a velocidade de fluidização foi da ordem de cerca de $2,2 \times u_{mf}$, portanto, um pouco abaixo do valor recomendado; apesar disso, foi possível verificar, por observação visual da superfície do leito nas condições de operação, que o leito se encontrava a operar no regime borbulhante.

3.6 CONDIÇÕES NA REALIZAÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS DE COMBUSTÃO E CO-COMBUSTÃO

O reator de leito fluidizado operou na gama de temperatura de 700 a 1000 °C, com um excesso de ar de cerca de 50 %. O ar de combustão foi admitido em dois estágios, o ar primário e ar secundário.

O caudal de ar primário foi mantido a 300 L (PTN).min⁻¹ e o caudal de ar secundário foi de 75 L (PTN).min⁻¹ representando 20 % do ar total de combustão (375 L (PTN).min⁻¹)

A pressão e temperatura no reator foram monitorizadas através de nove sondas, localizadas a diferentes alturas ao longo do reator.

Os gases de combustão foram amostrados, através de uma sonda arrefecida, localizada a 220 cm acima da placa distribuidora. A análise da composição dos gases de combustão foi realizada em termos de O₂, CO e CO₂.

A referência das experiências de combustão é apresentada na Tabela 3-7. Esta referência será utilizada na apresentação e análise dos resultados experimentais.

Tabela 3-7 - Referências dos ensaios de combustão (caudais em btq).

Referência	Descrição
CLB ₁	Caudal de alimentação de lamas (100 %) - 6,88 kg.h ⁻¹
CLB ₂	Caudal de alimentação de lamas (60 %) - 2,8 kg.h ⁻¹ e biomassa (40 %) - 1,9, kg.h ⁻¹
CLB ₃	Caudal de alimentação de lamas (40 %) - 1,7 kg.h ⁻¹ e biomassa (60 %) - 2,5 kg.h ⁻¹

3.7 SISTEMA DE DESPOEIRAMENTO

Na realização deste trabalho utilizou-se um sistema de despoeiramento, constituído por um ciclone de alta eficiência e um filtro de mangas (Figura 3-11). Neste trabalho usou-se apenas o ciclone para recolha de cinzas volantes. O ciclone possibilitou a recolha das

cinzas volantes para posterior caracterização físico-química, conforme descrito no Capítulo 4.



Figura 3-11 – Sistema de despoejamento utilizado nas experiências de combustão de biomassa no leito fluidizado.

Um ciclone deste tipo deve cumprir os seguintes requisitos: velocidade de entrada (u_0) situada entre 15 a 30 m/s e uma perda de carga (Δp) entre 10 a 30 cm H_2O . Estas condições operatórias são impostas de modo a garantir condições hidrodinâmicas adequadas para a separação de partículas no equipamento.

No caso da perda de carga este parâmetro importa principalmente por duas razões principais: condiciona os custos energéticos de ventilação e ainda a própria eficiência de separação do ciclone (Matos and Pereira, 2007).

A velocidade de entrada se for superior a 30 m/s, os efeitos de “ressalto” e aumento de turbulência no ciclone podem levar a uma menor eficiência, enquanto a perda de carga e a erosão aumentam. Se a velocidade for inferior a 15 m/s o ciclone não consegue estabelecer um vórtice estável e causa uma eficiência de remoção insuficiente (Matos and Pereira, 2007).

As condições foram verificadas durante os ensaios de combustão e co-combustão são apresentados no subcapítulo 4.3.4.

3.8 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS LEITOS USADOS

A análise do fósforo, cálcio, sódio, magnésio e potássio, foi realizada segundo procedimentos adaptados do Standard Methods, que é descrito no Anexo B-4-1 e B-4-2, a análise dos cloretos foi através de uma norma adaptada (Anexo B-4-3). Estas análises foram realizadas a partir dos eluatos resultantes das lixiviações. As amostras foram armazenadas em frascos de PET de 1 L com a adição de 1-5 mL de ácido nítrico. Para a análise do fósforo, foi retirada uma outra amostra, uma vez que este necessita de ser armazenado em balões de vidro, para evitar que as paredes dos frascos de PET adsorvam fósforo, onde foi adicionado 1 % do volume de ácido clorídrico. Ambas as amostras dos eluatos foram conservadas com pH <2 (confirmado com fita de pH) e a uma temperatura inferior a 4 °C, para evitar a ocorrência de reações químicas.

Os diferentes elementos foram determinados nos eluatos após a lixiviação, pelos métodos de análise referidos na Tabela 3-8.

Tabela 3-8 Métodos utilizados para análise de alguns elementos químicos nas soluções de lixiviação das cinzas.

Parâmetro	Método de Detecção	Protocolo	Anexo
P	Método do ácido ascórbico	SM 4500-P E	B-4-1
Ca, Mg	Espectrofotometria de absorção atómica	SM 3111- A	B-4-2
Na, K	Espectrofotometria de emissão atómica	SM 3111- A	B-4-2
Cl	Método do eléctrodo ião cloreto	-	B-4-3

Com o objetivo de facilitar a análise da informação incluída no capítulo 4.4.4 e 4.4.5, foram estabelecidas as referências das amostras das águas de lixiviação e das amostras de leite após caracterização química, sendo estas apresentadas na Tabela 3-9.

Tabela 3-9 - Referências das amostras relativas à caracterização química.

Referencia	Discrição
CLB_{1FNL}	Amostra de cinza de fundo de CLB ₁ não lixiviada
CLB_{1FL}	Amostra de cinza de fundo de CLB ₁ lixiviada
CLB_{2FNL}	Amostra de cinza de fundo de CLB ₁ não lixiviada
CLB_{2FL}	Amostra de cinza de fundo de CLB ₁ lixiviada
CLB_{3FNL}	Amostra de cinza de fundo de CLB ₁ não lixiviada
CLB_{3FL}	Amostra de cinza de fundo de CLB ₁ lixiviada
CLB_{1VNL}	Amostra de cinza volante de CLB ₁ não lixiviada
CLB_{1VL}	Amostra de cinza volante de CLB ₁ lixiviada
CLB_{2VNL}	Amostra de cinza volante de CLB ₁ não lixiviada
CLB_{2VL}	Amostra de cinza volante de CLB ₁ lixiviada
CLB_{3VNL}	Amostra de cinza volante de CLB ₁ não lixiviada
CLB_{3VL}	Amostra de cinza volante de CLB ₁ lixiviada
LV_{NL}	Amostra de leite virgem não lixiviada
LV_L	Amostra de leite virgem lixiviada

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante o trabalho experimental e realizada a sua discussão.

4.1 CURVAS DE SECAGEM DAS LAMAS

A secagem das lamas ao ar foi realizada com o objetivo de avaliar a perda de água ao longo do tempo e assim determinar as respectivas curvas de secagem. Os resultados que se encontram na Figura 4-1 traduzem a secagem de lamas secundárias anteriormente caracterizadas, e com diferentes alturas de lama no leito de secagem, ou seja, maior e menor quantidade de lamas por tabuleiro, de modo a avaliar a influência da altura do leito de lamas no tempo de secagem. São também apresentados resultados que permitem avaliar a secagem realizada no exterior e no interior do laboratório; neste caso pretendeu-se avaliar a influência da flutuação da temperatura e do vento no processo. No caso da temperatura, verificou-se que na secagem no interior do laboratório ocorreu uma flutuação média de cerca de 5 °C, enquanto que na secagem às condições atmosféricas a temperatura mostrou uma flutuação média de cerca de 12 °C. As curvas de secagem obtidas em resultado deste processo são apresentadas na Figura 4-1.

Observa-se que a secagem às condições atmosféricas é mais rápida do que no interior do laboratório. De notar que, no exterior por vezes houve ocorrência de precipitação e a temperatura revelou maior amplitude de variação; apesar disso, verifica-se que a secagem é mais rápida às condições atmosféricas. Verificou-se que após secagem as lamas não hidratam com facilidade. Para além da temperatura, a velocidade de secagem é influenciada também pela velocidade do vento. Com o aumento da velocidade do vento verificou-se uma maior perda de água na camada superficial das lamas; este resultado foi observado, pois a secagem foi realizada entre meados de Março e princípio do mês de Abril, meses em que se notou uma significativa ocorrência de vento. A influência da altura do leito de lamas durante o processo de secagem foi também observada, conforme se pode verificar em resultado da comparação entre as curvas de secagem para as amostras que continham diferentes alturas de lamas. As amostras que continham só metade da altura de leito de lamas secaram mais rapidamente do que aquelas que tinham maior altura de leito de lamas.

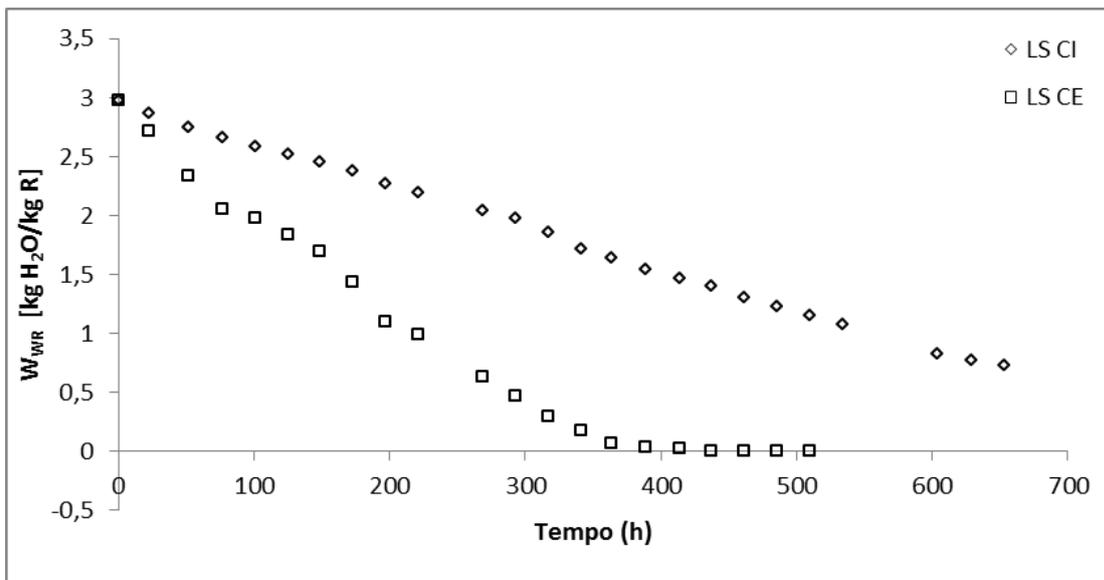
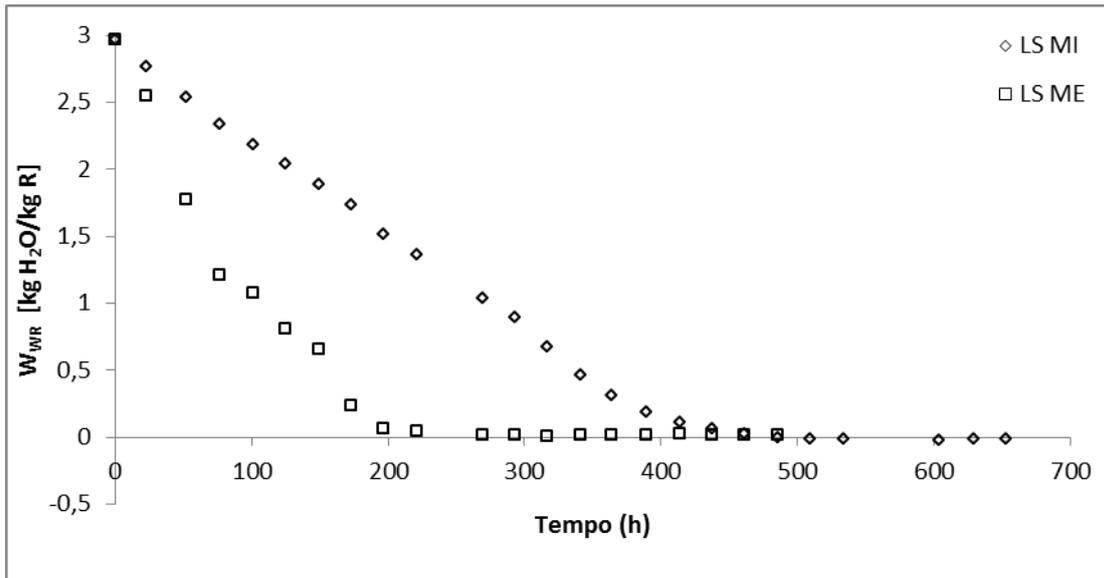


Figura 4-1 - Curvas de secagem de lamas secundárias (LS) em a) secagem de tabuleiros meios interior (LSMI) e exterior (LSME) e em b) secagem de tabuleiros cheios interior (LSCI) e exterior (LSCE).

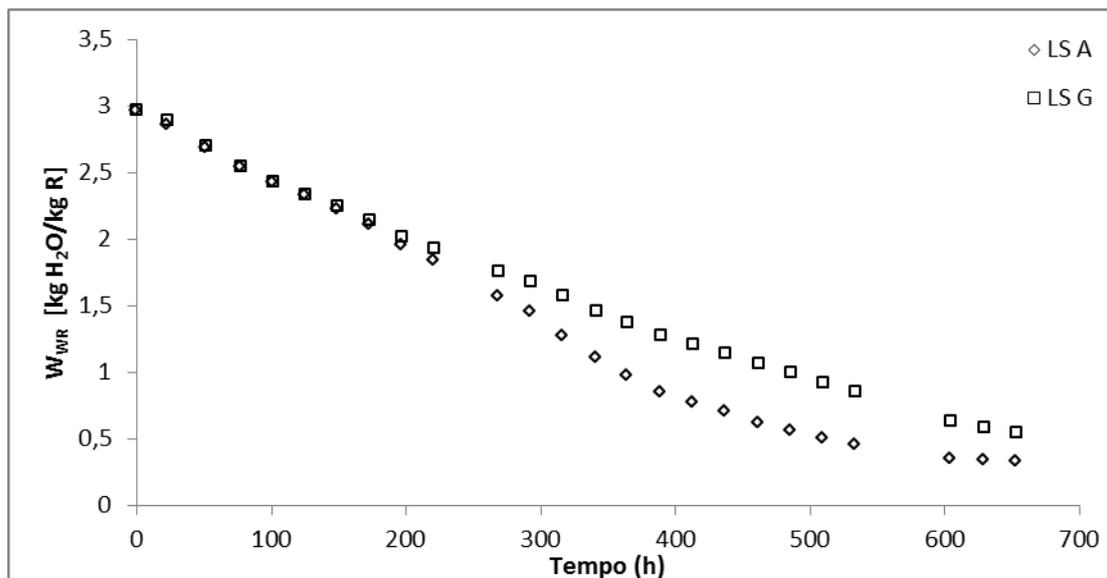


Figura 4-2 - Curvas de secagem de lamas secundárias (LS) comparação entre a secagem em aglomerados (LSA) e grânulos (LSG).

Foi estudada ainda a influência da forma física das lamas no processo de secagem. Avaliou-se o efeito de ter as lamas na forma de grandes aglomerados (aglomeradas) tal como retiradas da linha de desidratação de lamas na ETAR, ou na forma de pequenos grânulos (grânulos) obtidos em resultado do processamento por quebra dos aglomerados recolhidos na ETAR. Este efeito foi estudado para o caso da secagem das lamas no interior do laboratório. Observou-se que as lamas aglomeradas apresentam uma velocidade de secagem superior ao observado para lamas granuladas, embora a diferença não seja significativa. As lamas granuladas apresentavam uma maior área superficial e maior fração de vazios no leito de secagem, o que permite uma melhor transferência de massa durante o processo de secagem, e portanto pode justificar uma velocidade de secagem superior.

4.2 CURVAS DE SECAGEM DA BIOMASSA

O efeito da altura do leito durante o processo de secagem da biomassa florestal é apresentado na Figura 4-3; é feita a comparação entre alturas do leito de secagem. Tal como para a secagem das lamas, foi avaliado o efeito da secagem no exterior e interior do laboratório.

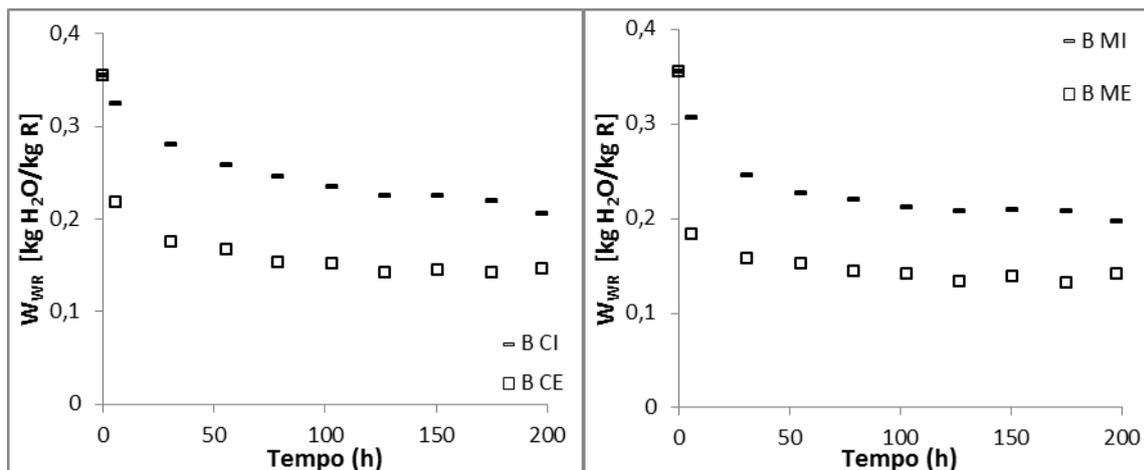


Figura 4-3 – Curvas de secagem de biomassa, comparação entre a secagem com tabuleiros cheios e localizados no interior (BCI) e no exterior (BCE) do laboratório (à esquerda) e secagem com tabuleiros meios no interior (BMI) e no exterior (BME) do laboratório (à direita).

A avaliação do tempo de secagem demonstrou que a perda de água é mais acentuada nas amostras expostas às condições atmosféricas (exterior do laboratório) e naquelas em que a altura do leito de secagem é menor; este resultado é análogo ao observado para as lamas. As razões para que a secagem no exterior seja mais rápida são semelhantes às razões apresentadas para a secagem das lamas, e entre elas a temperatura e o vento, este último favorecendo a transferência de massa no caso da biomassa exposta às condições atmosféricas no exterior do laboratório.

4.3 EXPERIÊNCIAS DE CO-COMBUSTÃO DE BIOMASSA E LAMAS

As experiências de co-combustão realizadas resultaram dos caudais de biomassa e lamas apresentados na Tabela 3-7 e foram realizadas com excesso de ar de 50 %.

4.3.1 TEMPERATURA E PRESSÃO NO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

A temperatura e pressão são dois parâmetros de grande importância durante a combustão de biomassa. Estes parâmetros foram monitorizados durante as três experiências de combustão realizadas.

A análise dos perfis de temperatura e pressão ao longo do reator durante as experiências de combustão permite distinguir também duas zonas no reator, e que são o leito e o *freeboard*. O leito caracteriza-se pela elevada concentração de sólidos (inertes, carbonizado, cinzas), e a temperatura nesta região é relativamente uniforme e não sofre

variações significativas ao longo do tempo, durante as experiências de combustão. Na região imediatamente acima do leito localiza-se o *freeboard*, com uma baixa concentração de sólidos, onde se verifica a temperatura mais elevada, a qual diminui progressivamente com a altura.

O perfil de temperatura ao longo do reator permite verificar que à medida que a percentagem de lamas na alimentação vai diminuindo a temperatura atingida no *freeboard* aumenta, atingindo um máximo em CLB₃ em que a percentagem de biomassa é mais elevada, e o poder calorífico da mistura combustível é mais elevado (Figura 4-4).

O perfil de pressão ao longo do reator mostra que existe uma região de pressão mais elevada na base do leito, pressão essa que decresce ao longo da altura do leito; ao longo do *freeboard* a pressão é praticamente constante e análoga à pressão atmosférica. As diferenças nos valores de pressão entre as experiências são explicadas por variações na pressão atmosférica em cada um dos dias em que foram realizadas as experiências.

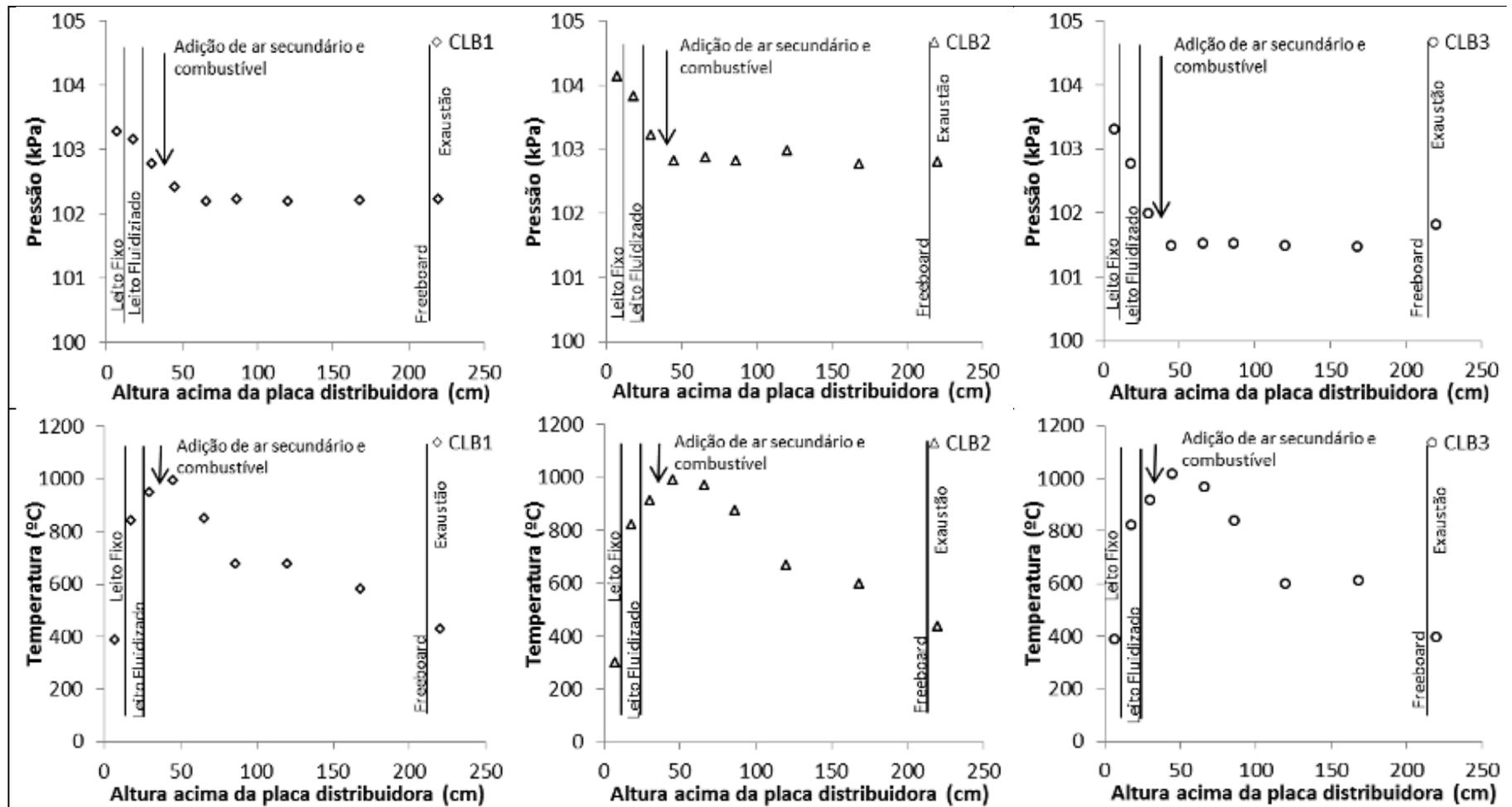


Figura 4-4 – Perfis de pressão e temperatura obtidos a partir dos três ensaios de combustão (CLB₁, CLB₂ E CLB₃).

4.3.2 COMPOSIÇÃO DOS GASES DE COMBUSTÃO

A composição dos gases de exaustão é apresentada na Figura 4-5. A amostragem dos gases foi realizada a 220 cm a jusante da placa de distribuição. A composição dos gases de exaustão foi realizada em termos de CO₂, O₂ e CO.

A concentração de CO₂ nos gases de exaustão durante as experiências de combustão (CLB₁) e de co-combustão de lamas e biomassa (CLB₂ e CLB₃) está na gama 14 a 15 %_v (gases secos), o que corresponde a uma operação com cerca de 50% de excesso de ar. A concentração de CO₂ mantém-se aproximadamente constante ao longo da experiência de combustão; alguma flutuação de concentração ao longo do tempo está relacionada com a flutuação na alimentação do combustível.

A evolução da composição de CO ao longo do tempo durante as experiências de combustão apresenta também alguma flutuação, o que também está relacionado com a alimentação do combustível. Durante a combustão de lamas (CLB₁) observa-se que a concentração de CO apresenta valores mais elevados (da ordem dos 4000 ppm_v, gases secos), quando comparado com o observado durante a operação em regime de co-combustão de lamas biológicas com biomassa florestal (CLB₂ E CLB₃), que se situam abaixo de 2000 ppm_v (gases secos). Este comportamento pode ser explicado em resultado das características físico-químicas de cada um dos combustíveis e respetivo comportamento durante o processo de conversão termoquímica no reator de leito fluidizado.

Em relação à composição dos gases de combustão em termos de O₂, o valor está na gama 6 a 8%, e portanto, inclui a gama correspondente a uma operação com 50% de excesso de ar.

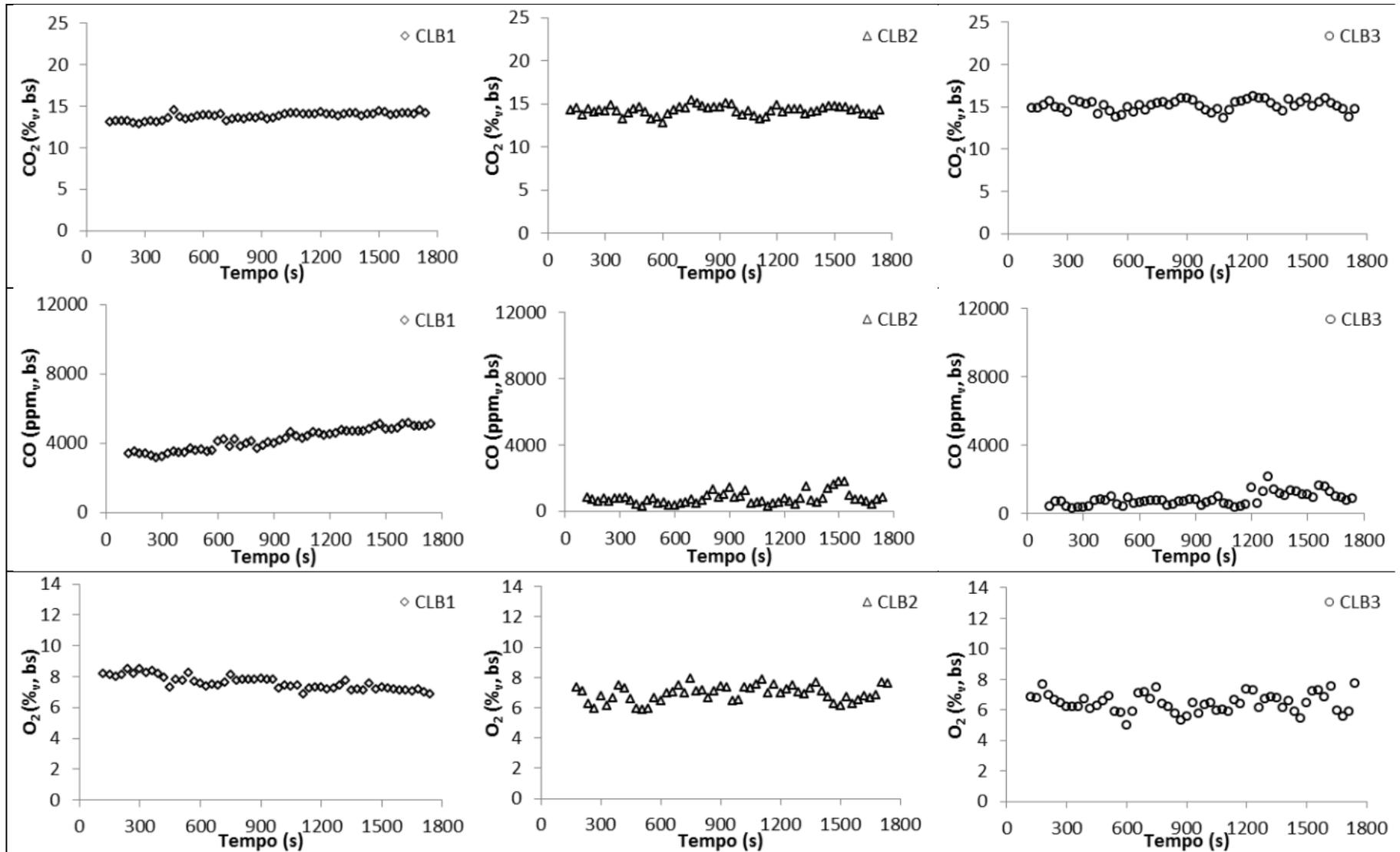


Figura 4-5 – Composição dos gases de exaustão, analisados a 220 cm correspondentes a CLB₁, CLB₂ e CLB₃.

4.3.3 TEMPO DE RESIDÊNCIA DOS GASES DE COMBUSTÃO

Procedeu-se à determinação de tempo de residência médio dos gases dentro do reator. Este cálculo foi efetuado recorrendo à Eq. 8, remetendo os cálculos realizados no Anexo D.

$$\tau = \sum \frac{Q_{actual}}{V_i} \quad \text{Eq. 8}$$

Para o cálculo deste parâmetro recorreu-se à divisão do reator em vários compartimentos, sendo eles delimitados pelas sondas de amostragem que foram usadas para a análise da temperatura e pressão. A variável V_i (Anexo D) representa o volume de cada compartimento e o Q_{actual} refere-se ao caudal de ar usado nas condições de operação.

No entanto, o cálculo deste parâmetro foi efetuado para dois estágios de adição de ar, o primeiro estágio e segundo estágio. O ponto que distingue ambos os parâmetros relaciona-se com o caudal usado, visto que no primeiro estágio apenas se considera o caudal primário fornecido ao reator e no segundo estágio considera-se o caudal total usado, ou seja, ar primário e ar secundário. Na Tabela 4-1 encontram-se apresentados os valores obtidos relativamente aos tempos de residência médios dos gases.

Tabela 4-1 – Tempo de residência dos gases (em segundos) na câmara de combustão do leito fluidizado.

	1º Estágio	2º Estágio
CLB₁	1,57	3,14
CLB₂	1,84	3,71
CLB₃	1,58	3,09

O efeito do tempo de residência dos gases na zona do *freeboard* reflete-se na conversão dos produtos de combustão. Quanto menor for o tempo de residência menor é o grau de conversão das espécies combustíveis, como por exemplo CO. Apesar do tempo de residência observado para os gases de combustão ser relativamente elevado, quando comparado com o típico nestes sistemas de combustão, verifica-se que a concentração

de CO nos gases de combustão continua relativamente elevada. Outros aspetos, como a temperatura ou a turbulência (mistura) na câmara de combustão influenciam este comportamento do CO.

4.3.4 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO CICLONE

Durante as experiências de combustão foram monitorizados alguns parâmetros relativos às condições de operação do ciclone que se encontra na exaustão do sistema de combustão, para remoção de partículas. Foi monitorizada a velocidade do escoamento (u), a perda de carga (Δp), a temperatura de entrada (T_{in}) e temperatura de saída (T_{out}) do ciclone. A $A_{entrada}$ e $A_{seção}$ foram determinadas após a medição das respetivas larguras e comprimentos, com auxílio de uma fita métrica. Estes parâmetros permitiram calcular a velocidade de entrada (u_0) no ciclone. A perda de carga associada foi medida durante a realização experimental. Os valores calculados encontram-se na Tabela 4-2.

Verificar-se que a perda de carga se situa na gama 15 a 16 cm H₂O, respeitando as especificações deste tipo de ciclones (Swift de alta eficiência), e que a velocidade de entrada do ciclone se situa entre 23 a 25 m/s, também na gama de operação considerada adequada para este tipo de ciclones.

Para determinar u_0 do ciclone foram necessárias as equações para o cálculo seguintes parâmetros:

$$\rho_{op} = \frac{P_{atm} \times M_G}{R \times T_{in}} \quad \text{Eq. 9}$$

$$G_V = u_{cond} \times A_{seção} \quad \text{Eq. 10}$$

$$u_0 = \frac{G_V}{A_{entrada}} \quad \text{Eq. 11}$$

Tabela 4-2 – Condições de operação do ciclone.

Ensaio	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	u _{cond} (m/s)	ρ _{op} (kg/m ³)	G _v (m ³ /s)	A _{entrada} (m ²)	A _{seção} (m ²)	u ₀ (m/s)	Δp (cm H ₂ O)
CLB ₁	113,2	97,0	3,6	0,933	0,0352	0,0015	0,0095	23	15
CLB ₂	133,0	107,0	3,6	0,895	0,0342	0,0015	0,0095	22	15
CLB ₃	147,0	117,0	3,6	0,874	0,0369	0,0015	0,0095	24	16

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE FUNDO E VOLANTES

Nesta parte do trabalho, procedeu-se a uma caracterização granulométrica dos leitos, numa primeira abordagem, provenientes dos ensaios de combustão realizados. Numa segunda fase, serão apresentados e analisados, os parâmetros monitorizados durante o processo de lixiviação das amostras com água. Por último serão abordados e discutidos os valores dos nutrientes na água de lixiviação de cada amostra de leito e cinza volante (Cl, P, K, Na, Ca, Mg). Serão analisados ainda nos leitos tratados, e nas cinzas volantes também depois de tratadas (P, K, Na, Ca, Mg).

4.4.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO LEITO

No início de cada ensaio de combustão e co-combustão de biomassa, foi colocado no reator um leito, constituído por areia, com a distribuição granulométrica descrita na preparação experimental ($dp < 1$ mm). Em cada ensaio ocorreram diferenças na alimentação e nas reações, resultando num leito constituído por uma mistura de cinza com o material inicial, contaminando assim as partículas de areia com as próprias cinzas.

Assim no intuito de perceber as diferenças surgidas nas características físico-químicas dos leitos usados, foram recolhidas amostras de cada um. Essas amostras foram também classificadas numa distribuição granulométrica, apresentadas na Figura 4-6.

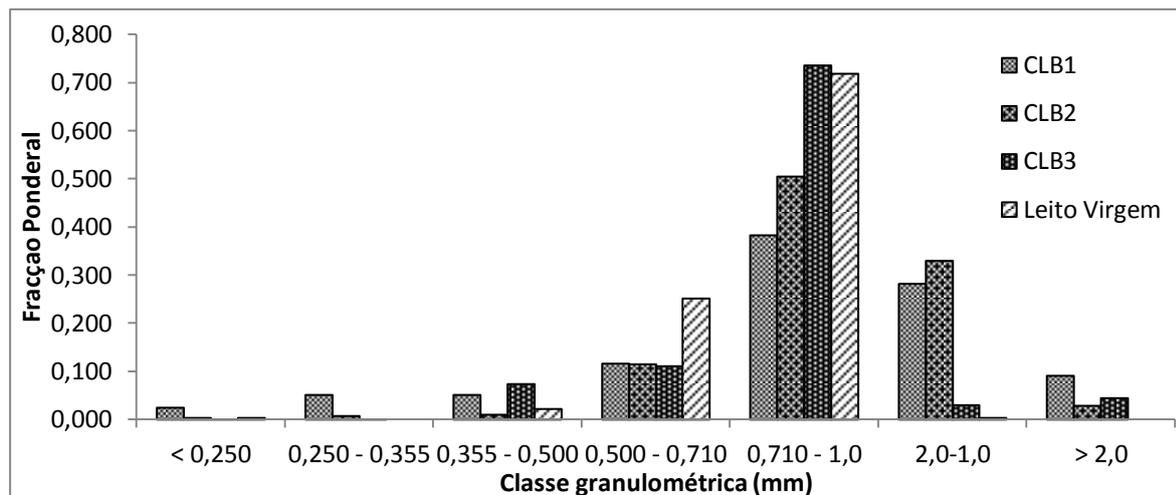


Figura 4-6 – Análise granulométrica dos leitos usados resultantes das experiências de combustão

Ao analisar os dados acima apresentados, verifica-se que ocorreu a formação de partículas com tamanhos superiores ao das partículas do leito original, ou seja, tamanhos maiores ($dp > 1 \text{ mm}$). Estas partículas de maiores dimensões são constituídas por cinza aglomerada e uma mistura de cinza com sílica. Este fenómeno é bastante visível no leito do ensaio CLB₁, em que só houve combustão de lamas. Embora exista formação de partículas de maiores dimensões existe também a formação de partículas finas ($dp < 0,355 \text{ mm}$), principalmente no ensaio de combustão de lamas, estas partículas mais finas são maioritariamente cinzas provenientes da combustão.

Outro facto relevante é que em todos os ensaios de combustão, a fração ponderal que se evidencia é a mesma que a que o leito virgem apresentava (1,0 – 0,710 mm). A análise macroscópica explicita este facto, uma vez que os leitos dos três ensaios são maioritariamente areia igual ao leito original.

4.4.2 TRATAMENTO DAS CINZAS

Os leitos usados na combustão e na co-combustão de biomassa (e outros processos térmicos) são classificados com um resíduo (Código LER: Resíduos de processos térmicos – 10 01 24, portaria nº 209/2004) e a sua gestão como resíduo constitui um problema para as atividades que os produzem. Na atual conjuntura ambiental é importante analisar as possibilidades de reutilização destes leitos, para tal, nesta realização experimental, estudou-se a caracterização das cinzas de fundo e volantes, através dos seus elementos solúveis (por lixiviação com água) e elementos totais.

A aplicação do método de lixiviação com água destilada permite a remoção de vários constituintes orgânicos e inorgânicos solúveis normalmente associados a problemas de aglomeração e desfluidização. Os parâmetros analisados nas águas de lixiviação foram a condutividade e pH. A partir destas amostras foi posteriormente realizada a caracterização química das águas de lixiviação.

4.4.3 LIXIVIADOS

A análise da condutividade e pH após a lixiviação da amostra providencia uma percepção da quantidade de sais alcalinos que são extraídos da amostra sólida para o líquido. A Figura 4-7 e Tabela 4-3 apresentam os resultados da condutividade e pH após a lixiviação das partículas do leite virgem, água de lixiviação cinzas no leite (cinza de fundo) e cinza volante, resultantes dos ensaios de combustão. Estas amostras foram retiradas da amostra de leite e cinza volante original depois do ensaio decorrido.

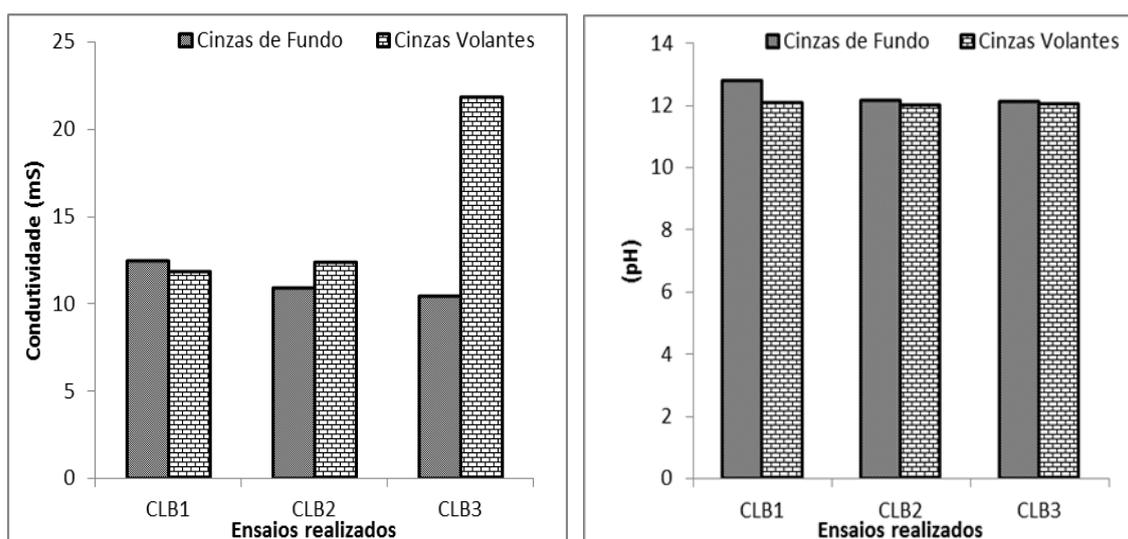


Figura 4-7 – Representação gráfica da condutividade e do pH durante a lixiviação das amostras de partículas do leite relativas aos diferentes ensaios de combustão realizados.

São apresentados na Tabela 4-3, para existir uma base de comparação com os resultados obtidos, os valores de condutividade e pH do leite virgem e água de lixiviação para verificar que estes não apresentam valores que possam influenciar os resultados obtidos.

Tabela 4-3 – Valores da condutividade e pH médios durante a lixiviação, de água destilada (usada na lixiviação) e do leito virgem

Água de Lixiviação		Leito Virgem	
2,31 μ S	pH - 7,38	76,97 μ S	pH - 6,69

A condutividade na análise das cinzas de fundo variou entre o valor máximo de 12,46 mS atingido no ensaio de lixiviação de CLB₁ e o valor mínimo de 10,42 mS em CLB₃. Na análise das cinzas volantes verifica-se o inverso com o valor máximo em CLB₃ de 21,80 mS e um valor mínimo em CLB₁ de 11,89 mS.

Da análise da condutividade do efluente de lixiviação (lixiviado) das cinzas de fundo verifica-se uma tendência de diminuição de condutividade à medida que se reduz a fração de lamas no combustível, e na ordem inversa para a condutividade das cinzas volantes. Neste caso verifica-se que o valor mais elevado se encontra no ensaio CLB₃ com sensivelmente o dobro da condutividade.

No caso do pH os valores não oscilaram muito situando-se para as cinzas de fundo entre 12,77 e 12,10 e para as cinzas volantes entre 12,08 e 12,00, ou seja, numa gama com carácter alcalino, devido à forte presença de hidróxidos metais alcalinos.

Deste conjunto de resultados observa-se que as cinzas de fundo da combustão de lamas são as que apresentam maior condutividade. Estas cinzas contêm uma grande quantidade de cinzas provenientes do combustível, que é composto por cerca de 55 % de teor em cinzas, resultando numa maior quantidade de cinza retida no leito e que conduziu a uma maior condutividade elétrica. No caso da co-combustão de biomassa e lamas, à medida que aumenta a percentagem de biomassa a condutividade elétrica dos lixiviados diminui, o que se explica pela redução do teor em cinza da mistura de combustível, provocando condutividades menos elevadas.

Inversamente à medida que o teor de cinza da mistura de combustível diminui o teor em voláteis aumenta, resultando numa maior percentagem de cinza volante, o que resultou numa maior condutividade das cinzas volantes.

No último ensaio a percentagem de biomassa é maior que a de lamas e pode ter contribuído para condutividade mais elevada em CLB₃ pois apresentava mais partículas com menores dimensões que sofreram assim uma combustão rápida e que foram arrastadas pelo fluxo gasoso.

4.4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ELEMENTOS SOLÚVEIS

Neste trabalho foram analisados os cloretos (Cl⁻), fósforo (P), potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca), e o magnésio (Mg), conforme o procedimento descrito no Anexo B.3, às águas de lixiviação.

Na Figura 4-8 são representados as quantidades totais de cada elemento por unidade de cinza, com objetivo de avaliar a sua fração no total de cinza analisada.

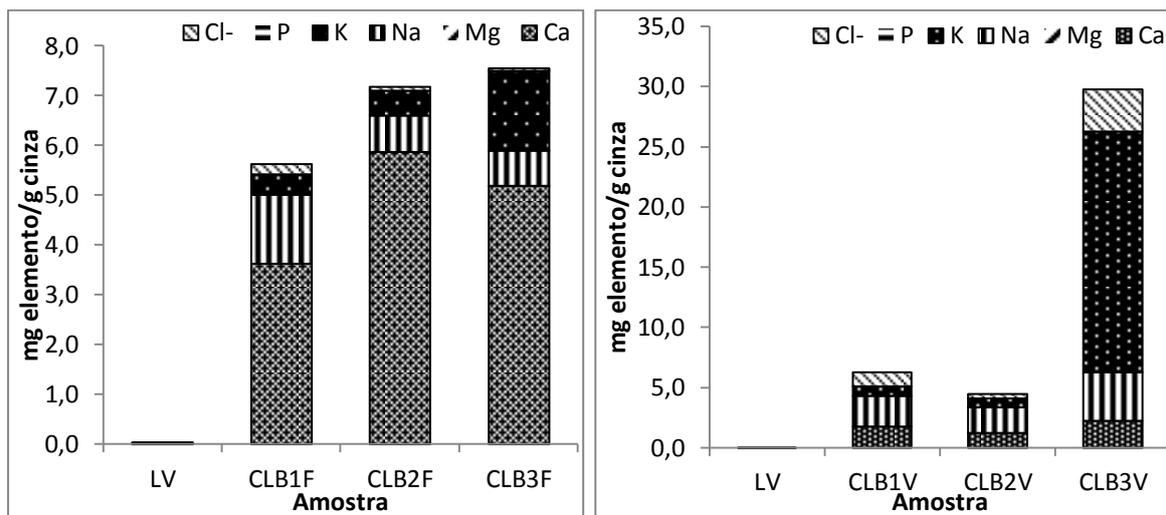


Figura 4-8 – Massa total de elementos solúveis (Cl⁻, P, K, Na, Mg, Ca) removidos por lixiviação com água, por unidade de massa, de cinza de fundo (à esquerda) e volante (à direita).

Da análise da Figura 4-8 observa-se que nas cinzas de fundo o cálcio é o elemento químico mais abundante e que a maior parte deste é proveniente das partículas inorgânicas com origem nas lamas. Este método de lixiviação com água permite verificar que existem alguns elementos químicos que solubilizam mais facilmente que são o Cl⁻, Na e K.

Outro facto observável é que à medida que a quantidade de lamas diminui a quantidade de Cl⁻ diminui.

A análise às cinzas volantes é mais complexa que a das cinzas de fundo. Não existe um comportamento genérico que possa ser descrito embora se verifique a abundância de nutrientes lixiviados na ordem K > Na > Ca > Cl⁻. No caso de CLB₃ existe uma quantidade muito mais elevada de potássio.

4.4.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS ANTES E APÓS A LIXIVIAÇÃO

A caracterização química das cinzas de fundo e volantes dos elementos em forma de óxidos maioritários são apresentadas nas Figura 4-9, Figura 4-10 e Figura 4-11:

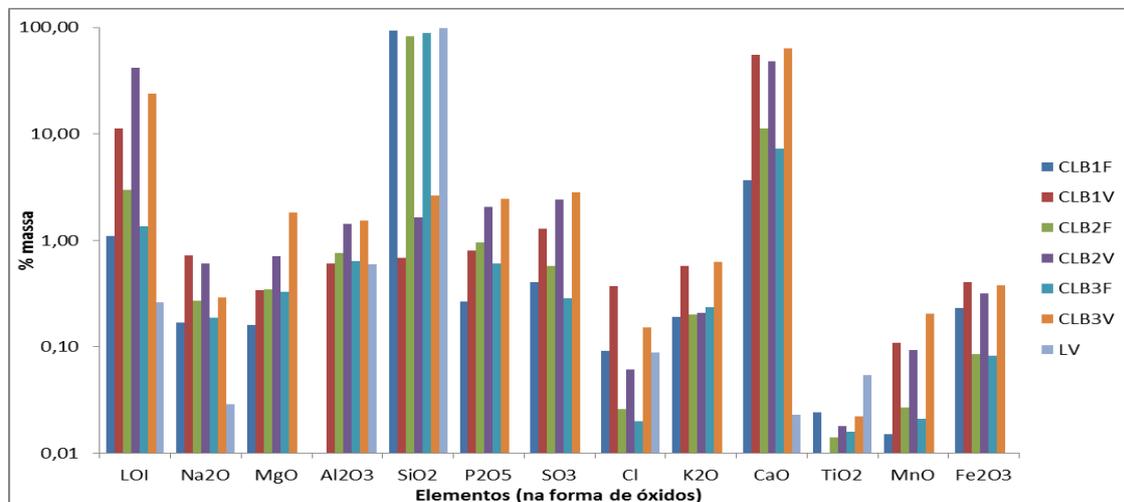


Figura 4-9 – Composição química das amostras, determinada por FRX, do leito original, cinzas de fundo e volantes não lixiviadas.

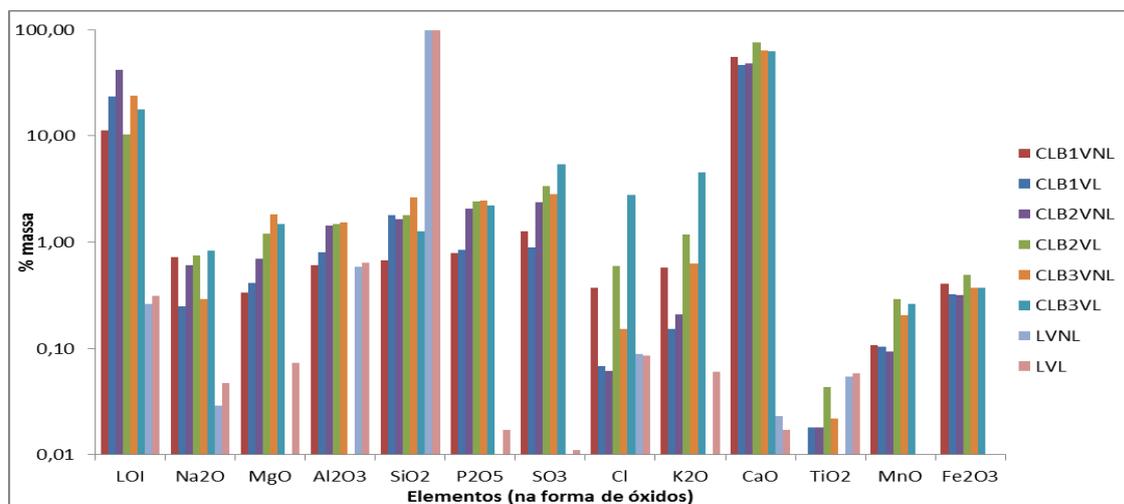


Figura 4-10 – Composição química das amostras, determinada por FRX, do leito original e cinzas volantes lixiviadas e não lixiviadas.

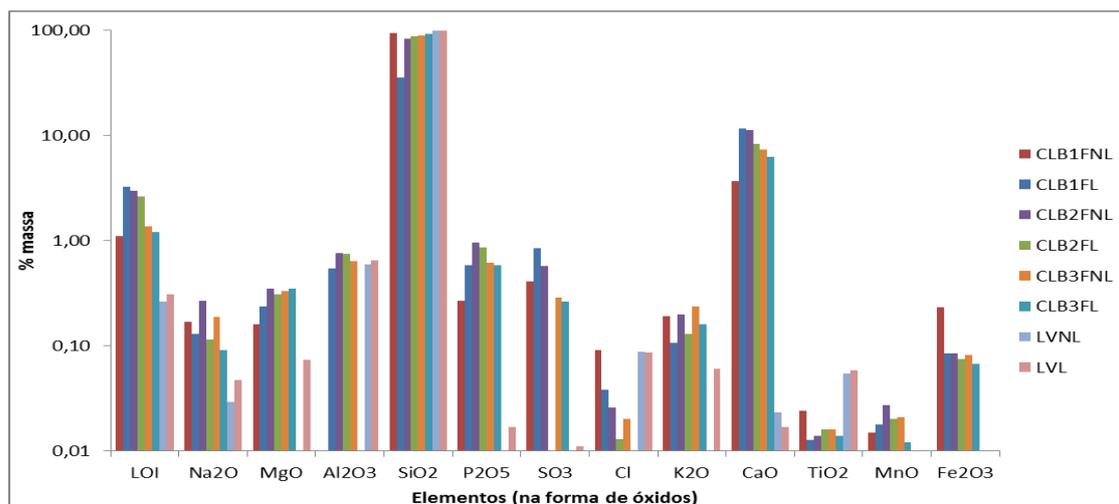


Figura 4-11 – Composição química das amostras, determinada por FRX, do leito original e cinzas de fundo lixiviadas e não lixiviadas.

É observado que nas cinzas de fundo são apresentadas baixos valores de LOI (perda ao rubro) comparativamente com as cinzas volantes. Isto revela o baixo teor em matéria volátil nas cinzas de leito, usualmente encontradas em combustão em leito fluidizado borbulhante, relacionadas com o baixo conteúdo em carbono no leito durante a combustão de combustíveis com elevados teores em matéria volátil como acontece na co-combustão lamas e biomassa (Teixeira et al., 2012).

O elemento químico com maior concentração nas cinzas de fundo é o Si (não considerando o oxigénio). Esta concentração está relacionada com o material original do leito – a areia. Por outro lado nas cinzas volantes o Ca é aquele que apresenta maior concentração.

A comparação entre amostras lixiviadas e não lixiviadas mostram que alguns elementos são mais facilmente lixiviados que outros, são eles o Cl, Na e K. esta informação pode ser importante para o conhecimento em termos de valorização das cinzas. É também importante considerar a remoção por lixiviação com água destilada é influenciada pela forma como o elemento está ligado nas cinzas e propriedades físico-químicas do agente lixiviante, como o pH e a condutividade (Teixeira et al., 2012).

A concentração de alguns elementos, como o Mg e o P, é mais elevada nas amostras não lixiviadas que nas lixiviadas, o que pode ser explicado pela fraca lixiviação deste elementos quando comparadas com outras de outros elementos e assim verificar-se o enriquecimento na cinza após lixiviação.

5 ESTUDO DA SECAGEM

Este capítulo compreende o estudo de biomassa e lamas, aplicado à preparação de misturas combustíveis para processos de aproveitamento de energia no sector industrial. O aproveitamento do potencial energético das lamas biológicas como combustível, apresenta algumas dificuldades que derivam da humidade elevada e das cinzas que apresenta, exigindo a secagem para o estudo do processo energético.

Este estudo da co-combustão em leito fluidizado de biomassa e lama foi efetuado por via teórica com recurso a um modelo de balanço mássico e de energia, tendo em vista o estudo da influência da composição e da humidade na energia disponível.

5.1 BALANÇO DE MASSA

Nesta secção é apresentado o modelo de balanço mássico bem como as condições e as equações de cálculo usadas tendo em conta a aplicação aos casos de estudo objeto deste trabalho.

Para facilitar a nomenclatura da mistura dos combustíveis definiu-se uso da letra F (*fuel*) para designar a mistura combustível seca.

5.1.1 COMPOSIÇÃO DOS COMPONENTES DA MISTURA COMBUSTÍVEL

Apresentam-se na Tabela 5-1 as composições elementares dos componentes combustíveis (lamas e biomassa), usadas para preparar a mistura combustível (F), apresentada na Tabela 5-2.

Tabela 5-1 - Análise elementar dos combustíveis

Análise elementar dos combustíveis (kg j/kg i bs) em base seca								
i	w_{Ci}	w_{Hi}	w_{Ni}	w_{Si}	w_{Oi}	w_{Zi}	PCI [MJ.kg ⁻¹ bs]	V_{wi}
Lamas	0,235	0,032	0,029	0,0068	0,182	0,52	10,66	0,056
Biomassa	0,517	0,067	0,003	0,0002	0,398	0,014	20,34	0,058

A proporção de cada um dos combustíveis, na mistura combustível variou e são apresentadas na Tabela 5-2 as diferentes composições elementares da mistura combustível.

Tabela 5-2 - Composição elemental ponderal da mistura combustível (F)

	Composição de F (kg elemento/kg de combustível bs)						
	W_{CF}	W_{HF}	W_{NF}	W_{SF}	W_{OF}	W_{ZF}	W_{WF}
CLB₁	0,2351	0,03261	0,0229	0,0068	0,1825	0,52	0,056
CLB₂	0,3437	0,0459	0,0152	0,0043	0,2657	0,32	0,082
CLB₃	0,4000	0,0528	0,0111	0,0030	0,3089	0,22	0,096

5.1.2 AR DE COMBUSTÃO

Através deste conjunto de dados e cálculos foi possível o planeamento e realização experimental, ou seja, determinar as necessidades estequiométricas e atuais do comburente.

A necessidade estequiométrica de comburente (oxigénio) ($W_{s,F}$) determina-se tendo em conta a composição elemental da mistura combustível:

$$W_{s,F} \left[\frac{kg O_2 \text{ esteq}}{kg F_{bs}} \right] = 32 \left(\sum \left(\frac{Y_{s,j} \cdot W_{jF}}{M_j} \right) - \frac{W_{OF}}{32} \right) \text{ com } Y_{s,j} = \begin{cases} Y_{s,C} = 1 \\ Y_{s,H} = 0,25 \\ Y_{s,S} = 1 \end{cases} \quad \text{Eq. 12}$$

As necessidades atuais de oxigénio são determinadas para um dado excesso de ar (z):

$$W_{a,F} \left[\frac{kg O_2 \text{ actual}}{kg F_{bs}} \right] = W_{s,F} \left(\frac{z}{100} + 1 \right) \quad \text{Eq. 13}$$

A necessidade atual de ar ($W_{A,F}$) pode calcular-se através de:

$$W_{A,F} \left[\frac{\text{kg ar actual}}{\text{kg } F_{bs}} \right] = W_{a,F} \left(\frac{M_A}{y_{O_2A} \cdot M_{O_2}} \right) \quad \text{Eq. 14}$$

Os valores obtidos para as necessidades de ar encontram-se na Tabela 5-3:

Tabela 5-3 – Necessidades atuais de ar de combustão (z=50 %)

kg ar de combustão/kg F bs		
CLB₁	$W_{A,F}$	3,618
CLB₂	$W_{A,F}$	5,194
CLB₃	$W_{A,F}$	5,139

O caudal mássico do ar de combustão, depende assim diretamente do caudal mássico de combustível (\dot{S}_F):

$$\dot{G}_{m,A,c} \left[\frac{\text{kg ar combustão}}{s} \right] = \dot{S}_F \cdot W_{A,F} \quad \text{Eq. 15}$$

O caudal volumétrico de ar de combustão em condições P,T

$$G_{v,A,c} \left[\frac{\text{m}_N^3 \text{ ar de combustão}}{s} \right] = \frac{\dot{G}_{m,A,c} \cdot R \cdot T}{M_A \cdot P} \quad \text{Eq. 16}$$

Adicionalmente pode definir-se a razão estequiométrica

$$r = \frac{W_{A,F}}{W_{S,F}} \quad \text{Eq. 17}$$

5.1.3 COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Tendo em conta a composição elementar ponderal da mistura combustível (w_{CF} , w_{HF} , ...) e o teor de humidade, a quantidade atual de oxigénio atrás definida, e ainda informação adicional relativa à existência de inqueimados nos produtos sólidos, ausência de

inqueimados gasosos, a distribuição de sólidos entre os volantes e as escórias, é possível determinar a composição dos produtos de combustão (n_{iR}), através do balanço mássico a cada elemento químico (Matos (2009)).

Nas referidas circunstâncias considerou-se para efeitos de simplificação do balanço mássico ao processo de combustão, os seguintes pressupostos:

- A temperatura dos combustíveis (biomassa e lamas biológica) é 25°C;
- O comburente utilizado é ar, a 25°C e a razão de mistura, W_{VA} , igual a 0.01 kg $H_2O.kg$ ar seco⁻¹;
- Considerou-se um excesso de ar, z , de 50%;
- A eficiência de conversão do carbono é de 100%;
- A razão de produtos sólidos (volantes e escória) presentes é de 0,2 kg_{V+E}/kg_F;
- Não se considera a formação de produtos gasosos de combustão incompleta (H_2 , CO , CH_4 , etc.);
- Considerou-se que o caudal de ar é distribuído da seguinte forma: 80% ar primário e 20% ar secundário.

A aplicação da lei da conservação da massa às reações de combustão a cada elemento químico (CHONS) e às cinzas, tendo em conta os pressupostos apresentados, permite obter a quantidade de produtos gasosos e de resíduos (volantes e escória) dados pelas seguintes equações:

$$\frac{w_{CF}}{12} = n_{CO_2} + \frac{w_{CV}W_{VF} + w_{CE}W_{EF}}{12} \quad \text{Eq. 18}$$

$$\frac{w_{HF}}{2} + \frac{W_{WF}}{18} + \frac{W_{a,F}}{32} W_{VA}(7.66) = n_{H_2O} \quad \text{Eq. 19}$$

$$\frac{w_{NF}}{28} + \frac{W_{a,F}}{32} (3.76) = n_{N_2} \quad \text{Eq. 20}$$

$$\frac{w_{SF}}{32} = n_{SO_2} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\frac{w_{OF}}{32} + 0.5 \frac{W_{WF}}{18} + \frac{W_{a,F}}{32} [1 + 0.5 W_{VA}(7.66)] = n_{CO_2} + \frac{n_{H_2O}}{2} + n_{O_2} + n_{SO_2} \quad \text{Eq. 22}$$

$$w_{ZF} = w_{ZV}W_{VF} + w_{ZE}W_{EF} \quad \text{Eq. 23}$$

Na Tabela 5-4 apresentam-se os valores resultantes do balanço mássico ao processo de combustão, necessários para os cálculos efetuados no capítulo 5.2 e 5.3 deste trabalho.

Tabela 5-4 - Balanço mássico à co-combustão.

	n_{CO_2}	n_{O_2}	n_{N_2}	n_{SO_2}	n_{H_2O}	$W_{V,F}$	W_{EF}
	kmol gases.kg _F .kgF					kg _{volantes} bs.kg _F bs ⁻¹	kg _{escórias} bs.kg _F bs ⁻¹
CLB₁	0,0196	0,0111	0,1264	0,0002	0,0220	0,1040	0,4160
CLB₂	0,0286	0,0160	0,1808	0,0001	0,0312	0,0650	0,2601
CLB₃	0,0306	0,01581	0,17870	0,00009	0,0327	0,0438	0,1753

5.2 EFEITO DA HUMIDADE DO COMBUSTÍVEL NO APROVEITAMENTO ENERGÉTICO

O teor de humidade do combustível influencia de forma marcante a quantidade de energia útil (ou disponível ou aproveitada) que resulta da respetiva combustão. Neste trabalho foi efetuado o estudo do referido efeito, aplicado às misturas de biomassa e lama, com base no balanço mássico e no do balanço energético da combustão.

No cálculo assumiu-se que o combustível resultava da mistura de biomassa florestal com lamas de tratamento biológico. As lamas são alimentadas com 75 % de humidade ao reator. De referir que as lamas usadas no trabalho experimental, são produzidas com essa percentagem de humidade, por isso ter sido simulado o seu uso sem qualquer secagem, juntamente com a biomassa previamente seca, avaliando assim o aproveitamento energético.

O estudo foi realizado aumentando a abundância relativa de lamas em relação a biomassa florestal, calculando a energia útil da combustão.

Inicialmente fez-se o cálculo usando as frações de combustíveis usadas nos ensaios experimentais.

5.2.1 EFEITO DA HUMIDADE SIMULADO COM AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Na Tabela 5-5 estão apresentadas as diferentes frações que foram usadas nos três ensaios experimentais tal com o teor de humidade da biomassa, no caso do teor de humidade das lamas foi fixado em 75 %.

Tabela 5-5 - Componentes e humidade dos componentes da mistura combustíveis simuladas.

Componentes (i)		Abundância	Teor médio de humidade
		w_{iH} (kg i/kgH btq)	w_{wi} (kg H ₂ O/kg H btq)
CLB ₁	Lamas	1,000	0,750
	Biomassa	0,000	
CLB ₂	Lamas	0,600	0,750
	Biomassa	0,400	0,058
CLB ₃	Lamas	0,400	0,750
	Biomassa	0,600	0,058

Como mostra a Tabela 5-6 foram obtidas, as seguintes razões mássicas da humidade (W_{WH}) e PCI's da mistura.

Tabela 5-6 - Razões mássicas de humidade e PCI's da mistura combustível em base seca

	W_{WR} kg H ₂ O/ kg F	PCIR (MJ/kg F)
CLB ₁	3,000	10,66
CLB ₂	0,898	17,58
CLB ₃	0,335	18,88

O cálculo do balanço mássico para cada uma das misturas atrás referidas foi realizado com base nos seguintes pressupostos:

- A biomassa e a lama encontravam-se a 25 °C;
- O comburente utilizado é ar, a 25 °C e W_{VA} igual a 0.01 kg H₂O.kg ar seco⁻¹;
- O excesso de ar, z , é sempre de 50%;

- A eficiência de conversão do carbono é de 100 %;
- Não se considera a formação de produtos gasosos de combustão incompleta (H_2 , CO , CH_4 , etc.);

5.3 BALANÇO ENERGÉTICO DA COMBUSTÃO

Após balanço mássico, o balanço energético permite determinar a disponibilidade de energia útil, tendo em conta a equação (Eq. 24) ($H_{\text{útil}}$):

$$H_{\text{reagentes}} = H_{\text{útil}} + H_{\text{produtos}} + H_{\text{perdido}} \quad \text{Eq. 24}$$

A energia dos reagentes ($H_{\text{reagentes}}$) é dada pela Eq. 25:

$$\Delta H_{\text{reagentes}} = [\Delta H_S + \Delta H_L + \Delta H_R]_{\text{reagentes}} \quad \text{Eq. 25}$$

Em que

$$\begin{aligned} \Delta H_{S,\text{reagentes}} &= [cp_F + W_{WR} \cdot cp_W](T_R - T^\circ) \\ &+ W_{a,a} [cp_{O_2} + (3,31) \cdot cp_{N_2} + (4,31) \cdot W_{VA} \cdot cp_{H_2O}(g)](T_A - T^\circ) \\ &= [cp_F + W_{WR} \cdot cp_W](T_R - T^\circ) \\ &+ W_{a,A} [cp_A + W_{VA} \cdot cp_{H_2O}(g)](T_A - T^\circ) \end{aligned} \quad \text{Eq. 26}$$

$$\Delta H_{L,\text{reagentes}} = W_{WR} \cdot h_{wv,T^\circ} \quad \text{Eq. 27}$$

$$\Delta H_{R,\text{reagentes}} = PCI_R \quad \text{Eq. 28}$$

As capacidades caloríficas médias dos gases à entrada, usadas para o cálculo encontram-se na Tabela 5-7:

Tabela 5-7 - Capacidade calorífica média dos gases de combustão para a temperatura de 298 K (Adaptado de (Spiers, 1977))

T@298 K		
cp_{O2}	912,72	J/kg F.K
cp_A	1005	J/kg A.K
cp_v	1860	J/kg H ₂ O vap.K
h_{WV,@25C}	-2,44E+06	J/kg H ₂ O

Na Tabela 5-8 estão apresentados as energias dos reagentes, após o cálculo, nos três ensaios experimentais:

Tabela 5-8 - Energia dos reagentes.

		CLB ₁	CLB ₂	CLB ₃
ΔH_{S, reagentes}	J/kg F	0,00	0,00	0,00
ΔH_{L, reagentes}	J/kg F	-7,32E+06	-2,19E+06	-1,23E+06
ΔH_{R, reagentes}	J/kg F	10,66E+04	17,58E+04	1889E+04
ΔH_{reagentes}	J/kg F	33,40E+04	15,39E+04	1766E+04

A realização da combustão implica que para que as reações ocorram deverá observar-se uma temperatura de combustão adiabática mínima de 800 °C, em condições sustentadas na câmara de combustão. Isto significa que os gases à saída da câmara de combustão apresentam uma quantidade de calor sensível que deverá ser transferida para uma utilidade conveniente (por exemplo a secagem do próprio combustível, ou outra) até que os gases de exaustão atinjam uma temperatura de cerca de 200 °C, por exemplo.

No âmbito deste estudo, para o cálculo da energia dos produtos (H_{produtos}) foi fixado em 800 °C (1073 K) a temperatura dos gases de combustão, simulando as condições de ensaio experimental. A energia dos produtos é calculada através da Eq. 29,:

$$\Delta H_p = [\Delta H_s + \Delta H_L + \Delta H_r]_{produtos} \quad \text{Eq. 29}$$

Em que,

$$\Delta H_{S,produtos} = \sum n_{iR} \cdot M_i \cdot cp_i(T_G - T^\circ) + \{[w_{ZV}W_{VF} + w_{ZE}W_{EF}]cp_Z + [w_{CV}W_{VF} + w_{CE}W_{EF}]cp_C\}(T_E - T^\circ) \quad \text{Eq. 30}$$

$$\Delta H_{L,produtos} = 0 \quad \text{Eq. 31}$$

$$\Delta H_{R,produtos} = \sum n_{jF} \cdot M_j \cdot PCI_j + \{[w_{CV}W_{VF} + w_{CE}W_{EF}]cp_C\}PCI_{carbono} \quad \text{Eq. 32}$$

As capacidades caloríficas médias dos gases no reator, usadas para o cálculo encontram-se na Tabela 5-9:

Tabela 5-9 – PCI do carbono à temperatura de referência e capacidade calorífica média dos gases de combustão, cinza e escória, para a temperatura de 1073 K. (Adaptado de (Spiers, 1977)).

T@1073 K		
cp_{CO2}	J/kg CO ₂ .K	1093
cp_{H2O}	J/kg H ₂ O.K	2068
cp_{O2}	J/kg O ₂ .K	1017
cp_{N2}	J/kg N ₂ .K	1093
cp_{SO2}	J/kg SO ₂ .K	1100
cp_c	J/kg C.K	800
cp_z	J/kg Z.K	900
PCI_{Carbono,@25 °C}	J/kg _{carbono}	3,20E+07

A Tabela 5-10 resume a energia dos produtos (H_{produtos}), após o cálculo, com as condições simuladas para os três ensaios experimentais:

Tabela 5-10 - Energia dos produtos calculada para os ensaios experimentais.

		CLB₁	CLB₂	CLB₃
ΔH_{S,produtos}	J/kg F	1,16E+07	1,03E+07	1,01E+07
ΔH_{L,produtos}	J/kg F	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
ΔH_{R,produtos}	J/kg F	0	0	0
ΔH_{produtos}	J/kg F	11588569	10299314	10057046

A energia perdida ($H_{perdida}$) foi calculada considerando que existem 10 % de perdas, ou seja 10 % da energia dos reagentes é perdida, energia traduzida pela Eq. 33:

$$H_{perdida} = 0,1 \cdot H_{reagentes} \quad \text{Eq. 33}$$

A energia perdida para os três ensaios é apresentada na Tabela 5-11:

Tabela 5-11 - Energia perdida calculada para os três ensaios.

	$H_{perdida}$	
CLB₁	334000	J/kg F
CLB₂	1539200	J/kg F
CLB₃	1765673	J/kg F

Nas condições atrás impostas, a energia útil (temperatura dos produtos de 800 °C) é dada na tabela seguinte.

Tabela 5-12 - Energia útil (H_{util}) calculada

	H_{util}	
CLB₁	-8582569	J/kg F
CLB₂	3553483	J/kg F
CLB₃	5834010	J/kg F

Como era espectável, em CLB₁ em que há só combustão de lamas e estas têm um teor de humidade de 75 %, o ensaio CLB₁ seria na prática insustentável porque não permitiria em primeira aproximação atingir a temperatura adiabática necessária ao processo de combustão. Ao invés, as restantes misturas possibilitam a combustão autotérmica

Por outro lado, se a energia dos gases à saída do sistema de combustão fosse aproveitada na secagem por exemplo do próprio combustível, então seria possível verificar que a energia útil seria a dada na Tabela 5-13.

Tabela 5-13 - Energia útil ($H_{\text{útil}}$) calculada, com combustível seco

$H_{\text{útil}}$		
CLB₁	4471393	J/kg F
CLB₂	15155162	J/kg F
CLB₃	17162786	J/kg F

Considerando, a temperatura de combustão de 800 °C, pretendeu-se avaliar qual seria a fração máxima de lamas nas condições descritas inicialmente até que deixasse de existir energia útil (ou se aproximasse de zero), conforme atrás discutido. A Tabela 5-14 traduz o aumento gradual da fração de lamas e respetivo teor médio de humidade da mistura em base tal e qual:

Tabela 5-14 – Relação entre abundância de lamas, respetivo teor médio de humidade e a energia útil calculada.

	w_{iH} (kg i/kg H)	w_{WH} (kg H ₂ O/ kg H)	$H_{\text{útil}}$ J/kg R
1	0,400	0,3348	5834010
	0,600		
2	0,500	0,4040	4826140
	0,500		
3	0,600	0,4732	3553483
	0,400		
4	0,650	0,5078	2782960
	0,350		
5	0,675	0,5251	2355594
	0,325		
6	0,700	0,5424	1895915
	0,300		
7	0,725	0,5597	1400113
	0,275		
8	0,750	0,5770	863755
	0,250		
9	0,775	0,5943	281655
	0,225		
10	0,785	0,6012	34673
	0,215		
11	0,800	0,6116	-352301
	0,200		

Analisando a Tabela 5-14, verifica-se que o processo deixa de ser autotérmico a 800 °C para um teor de humidade de cerca de 60%, a que corresponde fração 0,785 e 0,800 de lamas na mistura.

Os resultados encontram-se graficamente representados na Figura 5-1, que mostra a tendência de diminuição de energia útil em função do aumento da abundância de lamas na mistura.

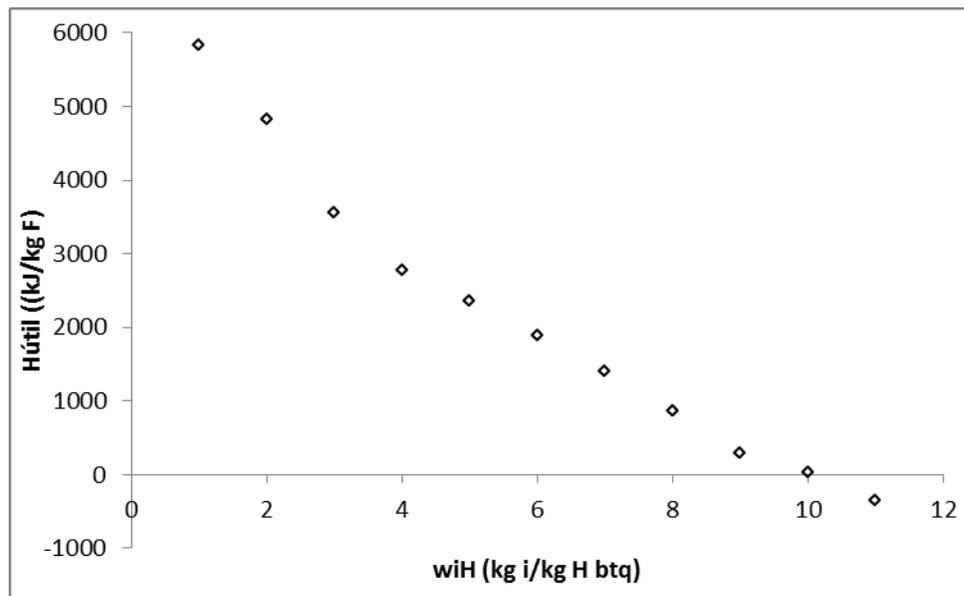


Figura 5-1 - Representação gráfica entre o aumento de abundância de lamas e respetiva energia útil calculada

5.4 BALANÇO ENERGÉTICO DE UM SECADOR DE LAMAS

Neste capítulo procedeu-se ao estudo da secagem de lamas a partir das condições resultantes dos ensaios realizados. Este estudo assenta num balanço mássico e energético a um secador de lamas.

As condições consideradas para o estudo incluem: a temperatura do efluente considerada: 400 °C, uma vez que é a temperatura média na exaustão nos ensaios, a composição do gás na exaustão (efluente). Para este efeito foram considerados os dados provenientes do balanço mássico correspondentes ensaio de co-combustão (CLB₃), uma vez que se verifica que é o ensaio com melhor resultado em termos de energia útil.

5.4.1 CONDIÇÕES PARA A SIMULAÇÃO DE SECAGEM

Para a determinação do caudal de lamas máximo que é possível ser alimentado ao secador, assumiu-se que a secagem seria realizada através de contacto do efluente com a superfície da lama.

Assumiu-se que o efluente é limpo, ou seja, desprovido de partículas de cinza e as dimensões do secador não foram consideradas, para os cálculos.

Considerou-se para efeitos de cálculos provenientes do balanço mássico os dados do ensaio CLB₃.

As condições do efluente à entrada (E) e à saída (F) são apresentadas na Tabela 5-15, em que G_{mS} é o caudal mássico do efluente seco, Wv_E e Wv_F é a razão mássica de vapor no efluente à entrada e saída do secador, T_E e T_F é a temperatura à entrada e saída do secador, cp_{GsE} e cp_{GsF} é o calor específico do efluente seco (gás seco) à entrada e saída do secador e por ultimo cp_{vE} e cp_{vF} é o calor específico a pressão constante do vapor de água à entrada e saída.

Tabela 5-15 – Condições do efluente à entrada e à saída do secador.

		Entrada (E)	Saída (F)
G_{mS}	kg.h ⁻¹	28,7	28,7
Wv	kg H ₂ O.kg ⁻¹ G _S	0,086	?
T	(K)	673	470
cp_{Gs}	J.kg ⁻¹ G _S .K ⁻¹	1039	1017
cp_v	J.kg ⁻¹ H ₂ O _{vapor} .K ⁻¹	1934	1884

Definiu-se 200 °C como temperatura mínima de saída do efluente para minimizar a formação de condensados ácidos.

Os valores do calor específico do gás seco são determinados recorrendo aos valores de calor específico médio dos gases puros (cp_i) conforme a Tabela 5-16:

 Tabela 5-16 - Capacidade calorífica média de gases puros (J.kg⁻¹.K⁻¹) para a temperatura de referência T°= 298 K. (Extraído e adaptado de (Spiers,1977))

T (K)	cp _{O2}	cp _{N2}	cp _{CO}	cp _{CO2}	cp _{H2O}
298	913	1038	1043	816	1855
473	934	1043	1047	917	1884
673	963	1055	1063	988	1934

Recorrendo à Eq. 34 calculou-se o calor específico médio do gás seco (cp_{GS}) para as respetivas temperaturas de entrada e saída do efluente, através do produto da fração mássica de cada gás (w_i) e o respetivo calor específico (cp_i):

$$cp_{GS} = \sum w_i \times cp_i \quad \text{Eq. 34}$$

O valor do calor específico, do vapor de água (cp_v) é proveniente da Tabela 5-15.

O caudal mássico de efluente seco, é calculado a partir do caudal mássico de combustível (\dot{S}_F) e a razão de gases secos no combustível (W_{GS}), através da Eq. 35.

$$G_{mS} = \dot{S}_F \times W_{GS} \quad \text{Eq. 35}$$

Em que W_{GS} é calculado através da Eq. 36

$$W_{GS} = \sum (n_{iF} \times M_i) - n_{H_2O,F} \quad \text{Eq. 36}$$

Onde, n_{iF} são as moles de produto gasoso i por unidade de massa de efluente à entrada do secador (apresentadas na Tabela 5-4) , com $i = CO_2, CO, O_2, N_2$ e SO_2 .

O caudal mássico de efluente seco é considerado constante ao longo da secagem portanto admite-se que à saída é igual à entrada.

5.4.2 BALANÇO MÁSSICO

Para a formulação do balanço mássico é apresentada uma representação esquemática dos cálculos efetuados através da .Figura 5-2.

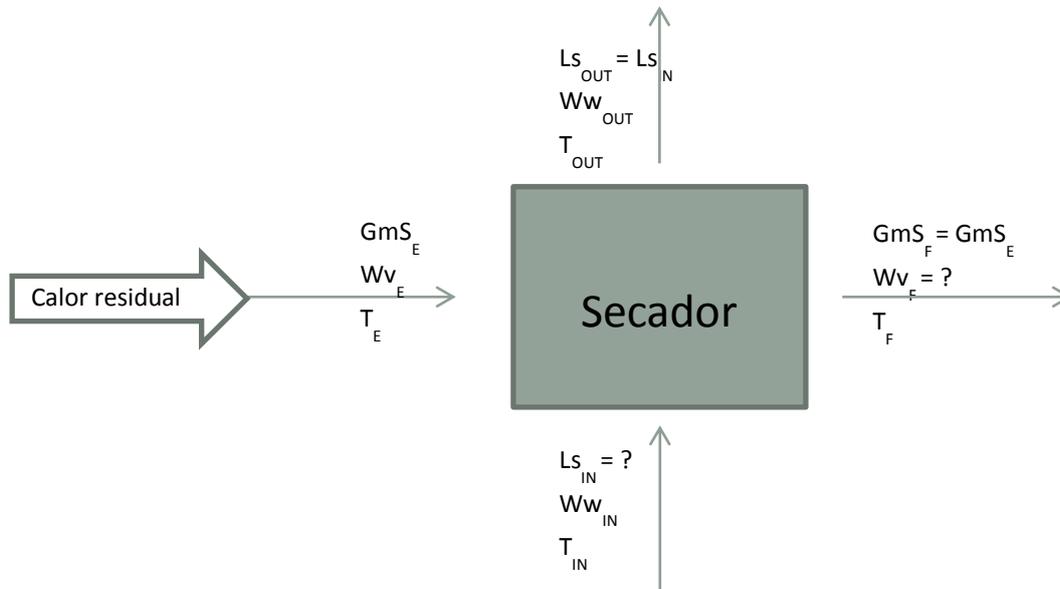


Figura 5-2 – Esquema do balanço mássico.

A composição do efluente é conhecida, em termos molares, proveniente dos cálculos do balanço mássico, mas para o cálculo, necessita conhecer-se o valor da razão mássica de vapor no efluente tanto à entrada (W_{vE}) do secador, como após a secagem (W_{vF}). A partir da Eq. 37 obtém-se W_{vE} :

$$W_{vE} = \frac{y_{H_2O,F} \times M_i}{\sum y_{i,F} \times M_i} \quad \text{Eq. 37}$$

Em que y_{iF} corresponde à fração de gases de combustão húmidos por quilograma de combustível.

O cálculo da razão mássica de vapor no efluente à saída do secador (W_{vF}) é função do caudal de lamas à entrada do secador e da respetiva humidade das lamas à entrada (L_{sIN}) e da humidade das lamas à saída, do caudal mássico de efluente e da razão mássica de vapor à entrada do secador, assim através da Eq. 38 tem-se que:

$$W_{vF} = \frac{L_{sIN} \times (W_{wIN} - W_{wOUT})}{GmS} + W_{vE} \quad \text{Eq. 38}$$

Para se obter o valor da razão mássica de vapor do efluente à saída torna-se necessário conhecer o valor de $L_{S_{IN}}$. De notar que o valor de $L_{S_{IN}}$ é o valor de caudal de lamas à entrada do secador arbitrado, logo o valor de W_{VF} só é realmente obtido no final do processo de cálculo iterativo. A Tabela 5-17 contém as informações referentes às lamas, à entrada e saída do secador:

Tabela 5-17 - Condições das lamas à entrada e saída do secador.

		Entrada (IN)	Saída (OUT)
Ww	kg H ₂ O.kg ⁻¹ Ls	3	0,11
T	K	298	323
cpLs	J.kg ⁻¹ GS.K ⁻¹	1516	1598
cpW	J.kg ⁻¹ GS.K ⁻¹	4187	4187

O valor do calor específico da água líquida (cp_w) é um valor constante consultado em (Spiers, 1977). O valor de cp_{Ls} foi determinado com base na Eq. 39 referida em (Arlabosse et al., 2005):

$$cp_{Ls} = 1434 + 3,29 T$$

Eq. 39

5.4.3 CÁLCULO DO CAUDAL MÁSSICO DE LAMAS

Para determinar o caudal mássico de lamas que é possível secar a nas condições definidas e a razão mássica de vapor à saída, são arbitrados valores de caudal de lamas à entrada ($L_{S_{Arb}}$) para o cálculo da razão entre o potencial do efluente (diferencial entrada e saída) e a entalpia das lamas, à entrada e à saída, obtendo um valor de caudal de lamas ($L_{S_{Calc}}$). Os valores arbitrados são escolhidos de modo a que o valor arbitrado seja aproximadamente igual ao calculado, até se obter o valor correto para o caudal de lamas a secar.

O cálculo da potência do efluente (P_{GS}) e da entalpia da lama (Δh_{Ls}) é obtido através da Eq. 40 e Eq. 41 respetivamente, com base nos dados estabelecidos na Tabela 5-15 e Tabela 5-17:

$$P_{GS} = G_{mSE} \times \left[(Cp_{GSE} + Cp_{VE} \times W_{vE}) \times (T_E - T^\circ) + W_{vE} \times h_{wv,T^\circ} \right]_{400^\circ C} - G_{mSF} \times \left[(Cp_{GSF} + Cp_{VF} \times W_{vF}) \times (T_F - T^\circ) + W_{vF} \times h_{wv,T^\circ} \right]_{200^\circ C} \quad \text{Eq. 40}$$

$$\Delta h_{LS} = \left[(Cp_{LS} + W_{wIN} \times Cp_w) \times (T_{IN} - T^\circ) \right]_{25^\circ C} - \left[(Cp_{LS} + W_{wOUT} \times Cp_w) \times (T_{OUT} - T^\circ) \right]_{50^\circ C} \quad \text{Eq. 41}$$

O valor de caudal de lamas secas (Ls_{calc}) calculado é dado pela razão entre a potência do efluente (P_{GS}) e a entalpia da lama (Δh_{LS}), traduzida na seguinte equação:

$$Ls_{calc} = \frac{P_{GS}}{\Delta h_{LS}} \quad \text{Eq. 42}$$

A Tabela 5-18 traduz os valores arbitrados e calculados para o caudal de lamas:

Tabela 5-18 – Valores de caudal de lamas arbitrado Ls_{Arb} e caudal de lamas Ls_{Calc}

Ls_{Arb} (kg/h)	Ls_{Calc} (kg/h)
0,300	18,584
0,400	15,315
0,500	12,045
0,600	8,776
0,700	5,507
0,800	2,237
0,850	0,603
0,845	0,766
0,843	0,831
0,842	0,864
0,840	0,930

A partir da tabela pode verificar-se que o valor do caudal de lamas que pode ser alimentado ao secador é cerca de 0,85 kg/h. Estes valores são obtidos tendo em conta que o caudal mássico da mistura de combustível que está a ser alimentada no reator é de 3,74 kg/h, e que 1,7 kg/h é referente a caudal de lamas alimentado. Concluindo que nestas condições 49,5 % das poderiam ser secadas com a própria energia da co-combustão.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com este trabalho pretendeu-se estudar o processo de valorização energética de lamas biológicas, mediante integração dos processos de secagem de lamas biológicas e co-combustão de lamas com biomassa florestal residual.

Neste capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para possíveis trabalhos futuros.

6.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

A co-combustão de biomassa e lamas aparenta ser uma alternativa para a valorização energética das lamas, contribuindo para a gestão de lamas biológicas produzidas nalguns processos industriais. Neste contexto, a tecnologia de combustão em leito fluidizado enquadra-se como uma opção tecnológica a considerar para a conversão termoquímica deste tipo de resíduos. No entanto, este processo apresenta alguns aspetos que carecem de ser resolvidos, nomeadamente questões operatórias e ambientais. Entre as questões operatórias podem-se incluir a corrosão da fornalha, a qual está associada a alguns compostos presentes nas cinzas. Entre os aspetos ambientais podem-se incluir a emissão de compostos gasosos poluentes e a gestão ambiental das cinzas produzidas.

Uma operação de gestão comum aplicada às cinzas resultantes do processo de combustão de biomassa é a deposição em aterro. No entanto, soluções alternativas como a deposição em terrenos agrícolas ou incorporação de materiais, tais como na produção de betão, argamassas e pavimentos, têm sido exploradas. Para qualquer um destes destinos é necessário conhecer em detalhe as características das cinzas. Com este trabalho pretende-se dar também um contributo para o aumento do conhecimento sobre as características físico-químicas das cinzas produzidas durante a co-combustão de lamas biológicas com biomassa florestal.

Durante este trabalho foi estudado o processo de secagem de lamas e de biomassa florestal e a subsequente valorização energética numa operação de co-combustão em reator de leito fluidizado. Foram caracterizadas as condições operatórias durante a operação de combustão e realizada a caracterização das cinzas produzidas.

Durante as experiências de combustão foram caracterizados os perfis de temperatura e pressão ao longo do reator, e a composição dos gases de exaustão em termos de O_2 ,

CO₂ e O₂ ao longo do tempo. Relativamente aos perfis de temperatura no reator de leito fluidizado, estes revelaram-se semelhantes para as três experiências de combustão realizadas. Verificou-se que a temperatura aumenta desde do leito até à zona do *freeboard*, atingindo um máximo imediatamente acima do ponto de adição do combustível e ar secundário, seguindo-se uma diminuição da temperatura até à exaustão. A temperatura máxima no reator foi observada durante a experiência com menor percentagem de lamas, ou seja, CLB₃, o que está de acordo com o facto de a mistura combustível apresentar um PCI mais elevado nessas circunstâncias.

Relativamente à composição dos gases de combustão, verifica-se que a concentração de CO₂ e O₂ são aproximadamente constantes ao longo do tempo, o que mostra que o sistema operou em estado estacionário. Algumas flutuações de concentração estão relacionadas com flutuações na alimentação de biomassa florestal e de lamas. A concentração de CO nos gases de combustão foi relativamente elevada, e constitui um aspeto a ser melhorado durante o processo de valorização energética de lamas com biomassa florestal.

A caracterização físico-química das cinzas de fundo e volantes foi realizada tendo em consideração a distribuição granulométrica das partículas, a sua composição química, e elementos solúveis.

Da análise da distribuição granulométrica conclui-se que ocorreu a formação de partículas de cinza de fundo com diâmetros superiores a 1 mm (diâmetro máximo das partículas do leito original).

A condutividade da solução de lixiviação das cinzas de fundo variou entre 10,42 mS (para CLB₃) e 12,46 mS (CLB₁), e para as cinzas volantes registou-se o inverso com a maior condutividade observada para CLB₃, 21,80 mS, e menor condutividade para CLB₁, 11,89 mS. Em relação ao pH das soluções de lixiviação, os valores situam-se na gama alcalina para ambas as cinzas, com valores entre 12,77 e 12,00, explicado pela presença de compostos alcalinos.

Relativamente à caracterização química dos elementos solúveis, conclui-se que em relação às cinzas de fundo o cálcio é elemento químico com maior concentração na solução de lixiviação. Os outros elementos químicos com maior concentração na solução de lixiviação incluem o Cl, Na e K. Verifica-se que à medida que se reduz a fração de lamas na mistura combustível a quantidade de Cl na solução de lixiviação diminui.

Nas cinzas volantes não se obteve uma tendência clara para as quantidades de elementos solúveis em função do tipo de cinzas.

A caracterização química das amostras realizadas com recurso à fluorescência raio-X, mostra que nas cinzas de fundo existem baixos valores de perda ao rubro, revelando o baixo teor em inqueimados, quando comparadas com as cinzas volantes. O elemento químico de maior concentração nas cinzas de fundo é o Si, facto explicável pela elevada concentração de areia (maioritariamente quartzo) proveniente do leito original. Por outro lado o elemento químico com maior concentração nas amostras de cinzas volantes é o Ca.

Da comparação entre a composição das amostras de cinzas lixiviadas e não lixiviadas, verifica-se que alguns elementos, como o Mg e o P, apresentam concentrações mais elevadas nas amostras não lixiviadas, o que leva a concluir que estes elementos químicos estão numa forma pouco solúvel.

Foi realizado o estudo do efeito da humidade do combustível sobre a quantidade de energia útil disponível. Concluiu-se que para as condições estudadas, o processo deixa de ser autotérmico a 800 °C para um teor de humidade da mistura de 60 %, a que corresponde a fração de 0,785 de lamas na mistura.

Relativamente ao estudo teórico do processo de secagem de lamas com recurso a calor rejeitado do processo de combustão, este foi realizado com base numa formulação teórica e recorrendo a dados das experiências de combustão realizadas. Para as condições estudadas verificou-se que o caudal de lamas que se poderia secar é igual 0,843 kg/h, o que representa 49,5 % da massa de lamas da mistura combustível alimentada na câmara de combustão.

6.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A realização de testes de lixiviação permite que seja efetuada uma análise aos elementos solúveis presentes no material sólido avaliado. No entanto, neste trabalho apenas foi possível proceder-se à análise dos elementos maioritários neles presentes. Como sugestão, é importante proceder-se a uma análise dos elementos minoritários solubilizados durante a realização dos testes de lixiviação, utilizando métodos de análise com um nível de deteção mais apropriado.

Como sugestão final, sugere-se a avaliação prática da secagem das lamas com calor residual do processo de combustão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFN, A. F. N. 2010. 5.º Inventário Florestal Nacional - Apresentação do Relatório Final. Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas - Direcção Nacional de Gestão Florestal.

ARLABOSSE, P., CHAVEZ, S. & PREVOT, C. 2005. Drying of municipal sewage sludge: from a laboratory scale batch indirect dryer to the paddle dryer. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22, 227-232.

ARVELAKIS, S., GEHRMANN, H., BECKMANN, M. & KOUKIOS, E. G. 2005. Preliminary results on the ash behavior of peach stones during fluidized bed gasification: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments. *Biomass and Bioenergy*, 28, 331-338.

ATIMTAY, A. T. & VAROL, M. 2009. Investigation of co-combustion of coal and olive cake in a bubbling fluidized bed with secondary air injection. *Fuel*, 88, 1000-1008.

AZEVEDO, R. T. 2003. *Gestão e valorização de lamas de ETAR* [Online]. Portal Naturlink. [Accessed 15-12-2010 2010].

BASU, P. 2006. *Combustion and gasification in fluidized beds*, Canadá, CRC - Taylor & Francis Group.

CASTANHEIRA, G. É., FERNANDES, P. & FERREIRA, D. M. C. 2003. Integração de uma central de compostagem de lamas mistas na ETAR de Coimbra. *VII Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente*. Lisboa.

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

CHOI, J.-H., CHOI, K.-B., KIM, P., SHUN, D.-W. & KIM, S.-D. 1997. The effect of temperature on particle entrainment rate in a gas fluidized bed. *Powder Technology*, 92, 127-133.

COELHO, A. M. S. L. 2010. *Gestão de cinzas produzidas em centrais de cogeração operadas com biomassa*. Universidade de Aveiro.

COSTA, M. 2005. *Biomassa: Características e Utilização*. Lisboa: Departamento de Engenharia Mecânica - Instituto Superior Técnico.

- CYR, M., COUTAND, M. & CLASTRES, P. 2007. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 37, 1278-1289.
- DEMIRBAS, A. 2007. Combustion Systems for Biomass Fuel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29, 303-312.
- FRYDA, L. E., PANOPOULOS, K. D. & KAKARAS, E. 2008. Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass. *Powder Technology*, 181, 307-320.
- GODINHO, R. 2010. Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas. In: APDA (ed.) *O Mercado das Lamas de ETAR e as Entidades Gestoras*. Lisboa.
- GONÇALVES, H., SILVA, L. & JOYCE, A. 2002. FORUM "Energias Renováveis em Portugal"- Relatório Síntese. In: ADENE/INETI (ed.) *Energias renováveis em Portugal*. Lisboa.
- IDEIAS, P. M. C. 2008. *Influência da matéria volátil na combustão de biomassa em leito fluidizado*. Universidade de Aveiro.
- JENKINS, B. M., BAXTER, L. L., MILES JR, T. R. & MILES, T. R. 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, 17-46.
- KALIA, S., KAITH, B. S. & KAUR, I. 2011. *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites; green chemistry and technology*, Berlin ; Heidelberg ; New York :, Springer.
- KHAN, A. A., DE JONG, W., JANSENS, P. J. & SPLIETHOFF, H. 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90, 21-50.
- KOUKOUZAS, N., HÄMÄLÄINEN, J., PAPANIKOLAOU, D., TOURUNEN, A. & JÄNTTI, T. 2007. Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidised bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends. *Fuel*, 86, 2186-2193.
- KUNII, D. & LEVENSPIEL, O. 1991. *Fluidization engineering*, Boston, Butterworth-Heinemann.
- LATVA-SOMPPI, J., KAUPPINEN, E. I., VALMARI, T., PETRI, A., GURAV, A. S., T. KODAS, T. & JOHANSON, B. 1998. The ash formation during co-combustion of wood and sludge in industrial fluidized bed boilers. *Fuel Processing Technology*, 54, 79-94.
- LOO, S. V. & KOPPEJAN, J. 2008. *The handbook of biomass combustion & co-firing*, Londres.

LOPES, M. H. D. S. D. 2002. *Estudo do comportamento de metais pesados na combustão de lamas residuais urbanas em leito fluidizado*. Tese de doutoramento em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

MATOS, M. A. A. 2009. *Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos -Valorização e Eliminação Termoquímica de Resíduos*. Aveiro: Universidade de Aveiro.

MATOS, M. A. A. & PEREIRA, F. J. M. A. 2007. *Apontamentos de Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos*. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.

MATOS, M. A. A. D. 2007. "Princípios de Secagem", *Apontamentos teóricos da disciplina de Operações de Tratamento de Resíduos*. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.

MCKENDRY, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83, 37-46.

METCALF & EDDY, TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F. & STENSEL, H. D. 1991. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill's.

OHLSTRÖM, M., JOKINIEMI, J., HOKKINEN, J., MAKKONEN, P. & TISSARI, J. 2006. *Combating Particulate Emissions in Energy Generation and Industry: Views and Conclusions from the FINE Particles - Technology Environment and Health Technology Programme*, Tekes.

ÖHMAN, M. & NORDIN, A. 1998. A New Method for Quantification of Fluidized Bed Agglomeration Tendencies: A Sensitivity Analysis. *Energy & Fuels*, 12, 90-94.

PEREIRA, R. 2009. *Projecto de gaseificador de biomassa*. Aveiro.

PINHEIRO, L. 2010. Agência Portuguesa do Ambiente. *In: APDA (ed.) O Mercado das Lamas de ETAR e as Entidades Gestoras*. Lisboa.

QUAAK, P. K., HARRIE ; STASSEN, HUBERT 1999. *Energy from biomass : a review of combustion and gasification technologies*. Washington D.C.: The International Bank for Reconstruction and Development / The World Bank, cop.

RAJAMMA, R., BALL, R. J., TARELHO, L. A. C., ALLEN, G. C., LABRINCHA, J. A. & FERREIRA, V. M. 2009. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1049-1060.

- RIBEIRO, P., ALBUQUERQUE, A., RISCADO, J. & CAVALEIRO, V. 2010. Potencial de reutilização de lamas celulósicas em solos da cova da beira. *Indústria e Ambiente: revista de informação técnica e científica.* , 63, 22-24.
- RONG, D. & HORIO, M. 2001. Behavior of particles and bubbles around immersed tubes in a fluidized bed at high temperature and pressure: a DEM simulation. *International Journal of Multiphase Flow*, 27, 89-105.
- SANTOS, A. S. G. D. 2008. *Avaliação Sócio-Económica e Ambiental da Co-Combustão de Carvão, Biomassa e Resíduos não Tóxicos*. Universidade Nova de Lisboa.
- SECIL, C. T. C. 2010. Valorização Energética de Lamas de ETAR nos Fornos de Cimento. *Mercado das Lamas de ETAR e Entidades Gestoras*. Lisboa.
- SILVA, A. R. M. 2009. *Simulação da combustão de biomassa em leito fluidizado - balanço de massa*. Mestrado, Universidade de Aveiro.
- SPIERS, H. M. 1977. *Technical data on fuel*, Wiley, New York.
- SPLIETHOFF, H., SCHEURER, W. & HEIN, K. R. G. 2000. Effect of Co-Combustion of Sewage Sludge and Biomass on Emissions and Heavy Metals Behaviour. *Process Safety and Environmental Protection*, 78, 33-39.
- STANDARDIZATION, E. C. F. 2004. Characterisation of Sludges - Good Practice for Sludges Incineration with and Without Grease and Screenings: Technical Report, CEN/TR 13767. Beuth.
- TARELHO, L. A. C. 2001. *Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado*, Aveiro, L. Tarelho.
- TARELHO, L. A. C. 2008. "Tratamento Termoquímico de resíduos", Apontamentos de Operação Tratamento de Resíduos, . Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- TEIXEIRA, E. R. 2010. *Propriedades de leitos usados na combustão de biomassa em leito fluidizado*. Universidade de Aveiro.
- TEIXEIRA, E. R., TARELHO, L. A. D. C., SEQUEIRA, M. C. E., SANTOS, C. E. D. C. & MATOS, M. A. A. D. 2012. *Characteristics of Co-combustion of Sewage Sludge with Forest Biomass in Bubbling Fluidized Bed*, Department of Environment and Planning, CESAM, University of Aveiro, Portugal

TELMO, C., LOUSADA, J. & MOREIRA, N. 2010. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology*, 101, 3808-3815.

THIPKHUNTHOD, P., MEEYOO, V., RANGSUNVIGIT, P., KITTYANAN, B., SIEMANOND, K. & RIRKSOMBOON, T. 2005. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 84, 849-857.

UNIÃO EUROPEIA, C. 1999. Directiva Aterros. *In: EUROPEIA, C. D. U. (ed.) 1999/31/CE.*

WERTHER, J. & OGADA, T. 1999. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25, 55-116.

YANG, W.-C. 2003. Handbook of fluidization and fluid-particle systems. *China Particuology*, 1, 137.

YIN, C., ROSENDAHL, L. A. & KÆR, S. K. 2008. Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 725-754.

ZHU, J., LU, Q., NIU, T., SONG, G. & NA, Y. 2009. NO emission on pulverized coal combustion in high temperature air from circulating fluidized bed – An experimental study. *Fuel Processing Technology*, 90, 664-670.

Anexos

Anexo A CÁLCULOS DE RESULTADOS

A.1 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DOS COMBUSTÍVEIS

Para a determinação do poder calorífico superior, recorreu-se à Eq. e à Eq. , procedeu-se ao cálculo do PCS das lamas e biomassa usadas nos ensaios de combustão respetivamente:

$$PCS = 430,2C - 186,7H - 127,4N + 178,6S + 184,2O - 2379,9 \quad \text{Eq. A-1}$$

*(Thipkhunthod et al., 2005)

$$PCS = 34,91C + 117,83H + 10,05S - 10,34O - 1,51N - 2,11w_{ZR} \quad \text{Eq. A-2}$$

*(Channiwala and Parikh, 2002)

Em que C, H, S, O, N, w_{ZR} são respetivamente: teor em base seca de carbono, hidrogénio, enxofre, oxigénio, azoto e cinzas.

O cálculo do PCI realizou-se pela relação apresentada na Eq. (Matos, 2009):

$$PCS = PCI - H + \frac{18}{2} \times h_{wv} @25^{\circ}\text{C} \quad \text{Eq. A-3}$$

Onde H é o teor em base seca de hidrogénio e h_{wv} é a entalpia de vaporização da água (calor latente) à temperatura de referencia 25 °C.

Anexo B PROCEDIMENTO DE ANÁLISES

B.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE

(adaptado da norma CEN/TS 14774-3, 2004a)

Material laboratorial:

- Cadinho de porcelana com dimensão suficiente para que a amostra não exceda os 0,2 g/cm².
- Estufa com capacidade de controlar a temperatura de (105 ± 2) °C e que permita uma renovação de ar entre 3 a 5 vezes por hora (sem levantar o material a amostrar).
- Balança com sensibilidade de 0,0001 g.
- Exsiccador.

Preparação da amostra:

- Amostra representativa dos combustíveis usados nos ensaios de combustão e co-combustão

Procedimento experimental:

- Colocar os cadinhos de porcelana, previamente identificadas com o código das amostras, na estufa a uma temperatura de (105 ± 2) °C.
- Retirar da estufa os cadinhos de porcelana e colocar no exsiccador para arrefecer até à temperatura ambiente.
- Pesar os cadinhos de porcelana (m_c), até a massa ficar constante, numa balança com sensibilidade de pelo menos 0,0001 g.
- Colocar cerca de 5 g de amostra no cadinho de porcelana (m_1) e uniformizar a sua dispersão de forma a não exceder os 0,2 g/cm² e pesar na balança.
- Colocar o cadinho de porcelana na estufa a uma temperatura de (105 ± 2) °C durante 60 minutos.
- Retirar da estufa o cadinho de porcelana com a amostra seca e colocar a respectiva tampa.
- Deixar arrefecer num exsiccador com sílica até atingir a temperatura ambiente.

- Pesar (m_2) e repetir a secagem durante períodos de 60 minutos até obter uma massa constante (a variação não deve exceder 0,2%). O tempo de secagem é normalmente 2 ou 3 horas.

Cálculos:

- Cálculo do teor de humidade, na base tal e qual, expresso em percentagem de massa:

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_c} \times 100 \quad \text{Eq. B-1}$$

Onde:

m_c – massa do cadinho [g btq]

m_1 – massa do cadinho mais amostra antes da estufa [g btq]

m_2 – massa do cadinho mais amostra depois da estufa [g bs]

H – Humidade perdida na secagem a 105 °C [% bs]

B.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZA

(adaptado da norma CEN/TS 14775, 2004b)

Material laboratorial:

- Cadinhos de porcelana.
- Mufla com capacidade de manter níveis de temperatura pretendidos, com distribuição uniforme e dentro dos tempos de aquecimento desejados.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,0001 g.
- Exsiccador.
- Tijolo ou grelha metálica.
- Luva resistente ao calor.

Preparação da amostra:

- Amostra previamente seca seguindo o protocolo A.1 e triturada com moinho de martelos com diâmetro inferior a 1 mm.

Procedimento experimental:

- Identificar o cadinho com o código da amostra de biomassa.
- Calcinar o cadinho na mufla à temperatura de (550 ± 10) °C durante pelo menos 60 minutos.
- Remover o cadinho da mufla, protegendo a mão com uma luva resistente ao calor.
- Repousar o cadinho sobre um tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos e de seguida transferi-lo para o exsiccador.
- Pesar o cadinho (m_c) na balança com precisão de 0,0001 g, após arrefecer até à temperatura ambiente.
- Colocar cerca de 1 g de amostra no cadinho e uniformizar a sua dispersão de forma a não ultrapassar $0,1 \text{ g/cm}^2$ de área de fundo do cadinho.
- Pesar o conjunto cadinho mais amostra (m_1) na balança e de seguida colocar na mufla fria.
- Aumentar a temperatura na mufla até aos 100 °C e deixar 10 minutos, aumentar de seguida uniformemente até aos 250 °C (50 °C de 10 em 10 minutos). Manter esta temperatura durante 60 minutos.
- Aumentar a temperatura de 10 em 10 minutos 25 °C até aos 300 °C. Atingida esta temperatura aumentar de 10 em 10 min 50 °C até aos (550 ± 10) °C. Manter esta temperatura durante pelo menos 2 horas.
- Retirar o cadinho com a cinza da mufla com o mesmo cuidado e procedimento anterior, deixando arrefecer sobre o tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos. O transporte do cadinho com cinza deve ser cuidadoso para não perder cinza através de correntes de ar e/ou outros possíveis distúrbios.
- Transferir o cadinho com cinza para o exsiccador e deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente.
- Pesar o conjunto cadinho mais cinza (m_2) na balança.

- Se houver suspeita de que a combustão foi incompleta, então voltar a colocar o cadinho com cinza na mufla à temperatura de (550 ± 10) °C durante períodos de 30 minutos e pesar até a massa apresentar variação igual ou inferior a 0,2 mg.

Cálculo:

- Cálculo do teor de cinza, na base seca, expresso em percentagem de massa:

$$A_d = \frac{m_2 - m_c}{m_1 - m_c} \times 100 \quad \text{Eq. B-2}$$

Onde:

A_d – teor de cinza [% bs]

m_c – massa do cadinho [g]

m_1 – massa do cadinho + amostra antes da mufla [g bs]

m_2 – massa do cadinho + cinza depois da mufla [g bs]

B.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DOS LEITOS USADOS POR LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA.

(Metodologia adaptada de DIN 38414 – Parte 4)

Aparato laboratorial e Reagentes:

- Aparelho de agitação e mistura;
- Balança com sensibilidade de pelo menos 1 mg;
- Condutivímetro e medidor de pH;
- Frascos de plástico ou vidro com volume nominal de 1000 mL;
- Proveta com sensibilidade de 10 mL;
- Sistema de filtração;
- Água destilada.

Preparação da amostra:

- Retirar amostra representativa de leite usado da combustão de biomassa.

Procedimento experimental:

- Colocar 100 g de amostra num frasco e pesar;
- Submergir em 1 L de água destilada;
- Proceder à agitação durante o período de lixiviação (24h);
- Ao fim do período de lixiviação medir o pH e a condutividade elétrica do eluato. Deixar sedimentar a fração não dissolvida;
- Decantar o eluato, medindo o seu volume. Se após a decantação, ainda houver material não dissolvido, proceder a uma filtração. Tendo o cuidado de não lavar a amostra com água ou outro líquido no fim da filtração. Recolher o eluato num frasco com capacidade de 1 L.

B-4 - Determinação dos elementos principais: P, Ca, Mg, e Na nos eluatos

B-4.1 - MÉTODO DO ÁCIDO ASCÓRBICO (SM 4500-P E.)

Aparato laboratorial e reagentes:

- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 15, 30 e 50mL;
- Balões volumétricos de 25, 50 e 100mL;
- Pipetas de Pasteur graduada;
- Espectrofotómetro

Nota: Lavar todo o material usado com uma solução de HCl 1:1, passando posteriormente várias vezes com água destilada.

- Água destilada e bidestilada;
- Solução de HCl (1:1);
- Solução stock de: fosfato (100 ppm): Dissolver 439,4 mg de KH_2PO_4 anidro (seco a 105 °C durante 1h) em água bidestilada, preservar com 2 mL de H_2SO_4 e diluir para 1000 mL (1 mL = 100,0µg de PO_4^{3-} - P);
- Solução padrão de fosfato (2,5N): Diluir 5mL de solução stock de fosfato em 200mL de água bidestilada (1m=5µg de P);

- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 – 5N): Diluir 70mL de H_2SO_4 concentrado em 500mL de água bidestilada;

- Hidróxido de Sódio (NaOH – 5N);

- Solução de Tartarato de Antimónio e Potássio (para 400 determinações): Dissolver 0,2743 g de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ em 80 mL de água bidestilada num balão volumétrico de 100 mL e diluir até ao volume. Armazenar numa garrafa de vidro escuro;

- Solução de Molibdato de Amónia (para 400 determinações): Dissolver 10g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 250mL de água bidestilada. Armazenar numa garrafa de vidro escuro;

- Ácido Ascórbico (0,1 N), para 80 determinações: Dissolver 1,76 g de ácido ascórbico em 100mL de água bidestilada. Esta solução é estável uma semana a 4 °C.

- Reagente Combinado: Num balão volumétrico de 100 mL adicionar 50 mL de H_2SO_4 (5 N), 5mL de solução de Tartarato de Antimónio e Potássio, 15 mL de solução de Molibdato de Amónia e 30mL de solução de Ácido Ascórbico. Solução estável durante 4 horas.

NOTA: Deixar os reagentes atingirem a temperatura ambiente antes da mistura e adicioná-los pela ordem dada; Misturar após adição de cada reagente.

- Indicador de Fenolftaleína

Procedimento:

- Preparar 25 mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações, com o padrão fosfato 2,5 ppm digerido:

Gama de padrões utilizados na determinação do fósforo.

Padrão (ppm)	Volume adicionado (mL)
0	0
0,02	0,2
0,04	0,4
0,06	0,6

- Preparação dos padrões: Colocar o volume pretendido, adicionar água bidestilada até meio do balão volumétrico, neutralizar e completar com água bidestilada até aos 25 mL.

- Preparação das amostras e branco: Colocar 12,5 mL das amostras digeridas ou branco num balão volumétrico, neutralizar e completar com água bidestilada até aos 25 mL.
- Neutralização: Adicionar 1 gota de fenolfetaleína, neutralizar com NaOH (5 N) até a solução ficar cor-de-rosa claro.
- Por fim, adicionar 2 mL de reagente combinado e misturar cuidadosamente
- Passados 10 minutos e não mais de 30 minutos, ler a absorvância no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 880 nm.

Cálculos:

Determinação das concentrações de fósforo com a construção da seguinte reta de calibração:

$$x \text{ [ppm]} = \frac{y-b}{m} \qquad \text{Eq. B-3}$$

Onde,

y – leitura dada pelo espectrómetro (nm)

x – concentração em ppm

B-4-2 - ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ATÓMICA (SM 3111-A)

Aparato laboratorial e reagentes:

- Micropipeta de 1 e 5 mL
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5 e 10 mL.
- Balões volumétricos de 10 e 50 mL;
- Balão Volumétrico de 2 L
- Pipetas de Pasteur graduada;
- Espectrómetro de absorção e emissão atómica.
- Água bidestilada;
- Ácido Nítrico (HNO₃) concentrado
- Água de diluição: Água ultra pura com 1,5mL de HNO₃/L

- Solução stock de: cálcio (1000ppm), potássio (1000ppm), magnésio (1000ppm) e sódio (1000ppm);
- Lantânio (1,5 %)

Procedimento:

Preparação do padrão combinado intermédio para determinação dos metais:

- Padrão combinado de Ca (20 ppm), Mg (2 ppm), K (10 ppm), Na (10 ppm): Colocar 20 mL de Ca stock (1000 ppm), 2mL Mg stock (1000 ppm), 10 mL K stock (1000 ppm), 10mL Na stock (1000 ppm) num balão volumétrico de 200 mL, perfazer até à marca com água de diluição.
- Realizar o procedimento para a digestão do padrão descrito em 0

Preparação do padrão combinado Ca/Mg e Na/K:

- Prepara 50mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações, com o padrão combinado intermédio digerido, perfazer até à marca com água de diluição:

Gama de padrões utilizados na determinação dos metais Ca, Na, Mg e K.

	P ₀	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
Volume Pipetado [mL].	0	0,5	1	2	4	5	10
C _{Na} [ppm]	0	0,5	1	2	4	5	10
C _K [ppm]	0	0,5	1	2	4	5	10
C _{Ca} [ppm]	0	1	2	4	8	10	20
C _{Mg} [ppm]	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1	2

Determinação das amostras e padrões por espectrometria de absorção e emissão atómica

NOTA: Na determinação dos metais cálcio e magnésio medir o volume de amostra necessário para um balão volumétrico de 10mL e juntar 1mL de lantânio. Para os padrões colocar 10mL de cada padrão num balão volumétrico de 10mL e juntar 1mL de lantânio.

Cálculos:

$$w_i = \frac{(c_i) \times V}{m} \quad \text{Eq. B-4}$$

Onde:

w_i – Concentração do elemento na amostra, em base seca, em mg/kg;

c_i – Concentração do elemento, na amostra digerida diluída, em mg/L;

m - Massa de amostra usada, em g;

B-4-3 - MÉTODO DO ELÉTRODO DE IÃO CLORETO (ADAPTADO DE PEC, SEM DATA)**Aparato laboratorial:**

Provetas de 10 mL

- Erlenmeyers de 150 mL.
- Balões volumétricos de 100 e 200 mL e 1 L
- Balão Volumétrico de 2 L
- Medidor de pH/mV
- Agitador magnético
- Elétrodo do ião cloreto, Cat.No.CI01501, com eletrólito de enchimento.

Reagentes

- Água bidestilada para preparação das soluções e água destilada para lavagem do material;
- Eletrólito, 10% KNO_3 : Pesar 10 g de nitrato de potássio, KNO_3 , e adicionar a um balão volumétrico de 100mL, dissolver com água bidestilada. Por fim perfazer até à marca com água bidestilada.
- ISA, 5M NaNO_3 : para prepara esta solução, encher metade de um balão volumétrico de 200mL com água bidestilada e adicionar 85 g de nitrato de sódio, NaNO_3 . Misturar depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca.

- Padrão 1000 ppm Cl⁻: encher com água bidestilada metade do balão volumétrico de 1000 mL e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140 °C. Misturar e depois de dissolvido, perfazer com água bidestilada até à marca.

Procedimento:

- Prepara 100mL de padrões consoante a seguinte gama de concentrações, a partir do padrão de 1000ppm Cl⁻:

Gama de padrões utilizados na determinação dos cloretos.

Padrão (ppm)	Volume adicionado (mL)
1000	100
100	10
10	1
1	0,1

- Colocar os padrões em Erlenmeyers de 150 mL, adicionar 2mL de ISA. Começar com o padrão de concentração mais baixa, agitando e mergulhando o eletrodo na solução. Registrar o valor em mV quando este estabilizar. Retirar o eletrodo, lavá-lo com água destilada e secar.

- Repetir para uma ordem crescente de concentração e proceder de forma semelhante para as amostras e branco (100 mL).

Cálculos:

- Determinação das concentrações de ião Cl⁻ com a construção da seguinte reta de calibração:

$$x = \frac{y - b}{m} \text{ (ppm)} \quad \text{Eq. 43}$$

Onde,

y – leitura dada pelo eletrodo em mV

x – log(concentração em ppm).

B.4 FLUORESCÊNCIA RAIOS-X

Aparato laboratorial:

- Prensa
- Equipamento de fluorescência raio-X
- Moldeiro
- Estufa
- Mufla
- Copo de vidro
- Cadinhos

Reagentes:

- Mowiol 20 %

Preparação da amostra:

- Triturar a amostra num moinho de ágatas

Procedimento:

- Determinação do LOI (loss on ignition)
- Calcinar previamente os cadinhos na mufla a cerca de 1000 °C durante 1 hora
- Pesar o cadinho (m_c) na balança com precisão de 0,0001 g, após arrefecer até à temperatura ambiente.
- Colocar cerca de 1 g de amostra no cadinho
- Pesar o conjunto cadinho mais amostra (m_1) na balança e de seguida colocar na mufla fria.
- Aumentar a temperatura na mufla até 1000 °C
- Retirar o cadinho com a cinza da mufla com o mesmo cuidado e procedimento anterior, deixando arrefecer sobre o tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos. O transporte do cadinho com cinza deve ser cuidadoso para não perder cinza através de correntes de ar e/ou outros possíveis distúrbios.

- Transferir o cadinho com a amostra para o exsicador e deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente.
- Pesquisar o conjunto cadinho mais cinza (m_2) na balança.

Cálculos:

Determinar LOI através de:

$$LOI = \frac{m_2 - m_c}{m_1 - m_c} \times 100 \quad \text{Eq. 44}$$

Onde,

LOI– loss on ignition [% bs]

m_c – massa do cadinho [g]

m_1 – massa do cadinho + amostra antes da mufla [g bs]

m_2 – massa do cadinho + amostra depois da mufla [g bs]

Determinação dos elementos maioritários e minoritários

- Adicionar 5 a 6 gotas de Mowiol à amostra e agitar até homogeneizar
- Colocar a amostra num molde
- Colocar o molde com a amostra numa prensa sobre uma pressão de 15 ton durante 30 segundos
- Retirar a forma
- Levar à estufa a 150 °C
- Após uma hora na estufa deixar arrefecer ao ar livre
- Colocar no equipamento da fluorescência raio - X

Anexo C DADOS REFERENTES À SECAGEM

São apresentados na os dados relativos a humidade relativa e temperatura ao longo da secagem no interior e exterior do laboratório.

Dados adicionais ao estudo da secagem.

Tempo (h)	Humidade Relativa (%)		Temperatura (°C)	
	Interior	Exterior	Interior	Exterior
0	55,7	61,9	20,7	18,1
22,5	63,6	65,2	19,9	19,5
52	60,6	69,2	18,7	15,6
77	61,5	65,7	17,7	15,4
101	73,3	74,4	16,4	16,6
125	67,5	67,8	15,5	16,2
149	65	73	18,9	17,6
173	66,1	65,4	20,7	24,2
197	45,3	40,6	25,0	26,8
221	59,6	65	19,8	17,0
269	50,4	60,5	22,3	19,0
293	60,3	50	23,5	26,4
317	30,9	23,3	25,2	30,8
341	48	55,5	24,9	22,4
364	32,3	42,7	29,4	25,6
389	54,5	57,8	23,4	21,3
413,5	55,9	67,5	23	19
437,5	47,4	56,8	25,2	22
461,5	46	45,1	25,6	26
485,5	43,6	47,4	26,2	24,2
509,5	45,2	48,1	24,8	23,1
533,5	40,2	41	24,9	24,2
604	51,4	55,3	22,5	21,1

Anexo D TEMPO DE RESIDÊNCIA DE GASES DE COMBUSTÃO

A determinação do tempo de residência dos gases de combustão efetuou-se através da divisão da zona acima do leito em vários compartimentos delimitados pelas sondas de medição de pressão e temperatura. O caudal nas condições de operação foi obtido através da Eq. D-1. Já a altura média do compartimento determina-se através da Eq. D-1. Na Tabela 1 e 2 estão apresentados os tempos de residência de gases no primeiro e segundo estágio da experiência CLB₁, na Tabela 3 e 4 estão apresentados os tempos de residência de gases no primeiro e segundo estágio da experiência CLB₂ e por último na Tabela 5 e 6 os tempos para CLB₃

$$\bar{z} = \left(\frac{z_i + z_{i+1}}{2} \right) - \left(\frac{z_{i-1} + z_i}{2} \right), \quad \text{Eq. D-1}$$

Tabela 1 - Parâmetros usados para determinação do tempo de residência dos gases de combustão no primeiro estágio durante a experiência CLB1.

	m	°C	°C	Pa	Pa	m	m ³	m ³ /mim	m ³ /min	min
i	z _i	T _i	ΔT _i	P _i	ΔP _i	Δz _i	V _i	Q _{ref}	Q _{act}	τ _i
1	0,07	387,61	614,94	103283,97	103224,63	0,125	0,0057	0,310	0,9893	0,00572
2	0,18	842,27	896,16	103165,29	102968,01	0,240	0,0109	0,310	1,3059	0,00831
3	0,30	950,05	973,18	102770,74	102595,23	0,375	0,0170	0,310	1,3970	0,01214
4	0,45	996,30	923,35	102419,71	102307,04	0,180	0,0081	0,310	1,4253	0,00571
									Total	

Tabela 2 - Parâmetros usados para determinação do tempo de residência dos gases de combustão no segundo estágio durante a experiência CLB1.

	m	°C	°C	Pa	Pa	m	m ³	m ³ /mim	m ³ /min	min	
i	z _i	T _i	ΔT _i	P _i	ΔP _i	Δz _i	V _i	Q _{ref}	Q _{act}	τ _i	
4	0,45	996,30	923,35	102419,7	102307	0,18	0,00673	0,38	1,74716	0,00385	
5	0,66	850,39	762,93	102194,4	102207	0,205	0,00766	0,38	1,54975	0,00495	
6	0,86	675,48	676,48	102219,6	102208,3	0,27	0,01009	0,38	1,30816	0,00772	
7	1,2	677,49	629,99	102196,9	102198,5	0,41	0,01533	0,38	1,31122	0,01169	
8	1,68	582,49	582,49	102200,1	102200,1	0,76	0,02841	0,38	1,18016	0,02408	
9	2,2									Total	

Tabela 3- Parâmetros usados para determinação do tempo de residência dos gases de combustão no primeiro estágio durante a experiência CLB₂.

	m	°C	°C	Pa	Pa	m	m ³	m ³ /mim	m ³ /min	min
i	z _i	T _i	ΔT _i	P _i	ΔP _i	Δz _i	V _i	Q _{ref}	Q _{act}	τ _i
1	0,07	305,65	562,8	104135,2	103980,9	0,125	0,00565	0,31	0,63916	0,00885
2	0,18	819,98	865,0	103826,7	103517,8	0,24	0,01086	0,31	1,21071	0,00897
3	0,3	910,07	934,9	103209	103011,8	0,375	0,01696	0,31	1,31833	0,01287
4	0,45	959,75		102814,7		0,18	0,00814	0,31	1,37895	0,00591
									Total	

Tabela 4 - Parâmetros usados para determinação do tempo de residência dos gases de combustão no segundo estágio durante a experiência CLB₂.

	m	°C	°C	Pa	Pa	m	m ³	m ³ /mim	m ³ /min	min
i	z _i	T _i	ΔT _i	P _i	ΔP _i	Δz _i	V _i	Q _{ref}	Q _{act}	τ _i
4	0,45	959,7	848,5	102814,7	102841,4	0,18	0,0067	0,38	1,5375	0,0044
5	0,66	737,3	652,7	102868,2	102842,8	0,205	0,0077	0,38	1,2691	0,0060
6	0,86	568,1	555,2	102817,4	102898,4	0,27	0,0101	0,38	1,1348	0,0089
7	1,2	542,3	502,3	102979,5	102870	0,41	0,0153	0,38	1,0626	0,0144
8	1,68	462,3	462,3	102760,5	102760,5	0,76	0,0284	0,38	1,0089	0,0282
9	2,2									

Tabela 5 - Parâmetros usados para determinação do tempo de residência dos gases de combustão no primeiro estágio durante a experiência CLB₃.

	m	°C	°C	Pa	Pa	m	m ³	m ³ /mim	m ³ /min	min
i	z _i	T _i	ΔT _i	P _i	ΔP _i	Δz _i	V _i	Q _{ref}	Q _{act}	τ _i
1	0,070	386,8	603,8	103311,5	103043,0	0,125	0,0057	0,31	0,9786	0,0058
2	0,180	820,8	868,7	102774,6	102380,3	0,240	0,0109	0,31	1,2826	0,0085
3	0,300	916,7	965,7	101986,0	101739,0	0,375	0,0170	0,31	1,4002	0,0121
4	0,45	1014,7		101492,0		0,180	0,0060	0,31	1,4591	0,0041

Tabela 6 - Parâmetros usados para determinação do tempo de residência dos gases de combustão no segundo estágio durante a experiência CLB₃.

	m	°C	°C	Pa	Pa	m	m ³	m ³ /mim	m ³ /min	min
i	z _i	T _i	ΔT _i	P _i	ΔP _i	Δz _i	V _i	Q _{ref}	Q _{act}	τ _i
4	0,45	1014,7	991,6	101492	101502,7	0,18	0,00673	0,38	1,7564	0,0038
5	0,66	968,5	904,0	101513,3	101512,6	0,205	0,00766	0,38	1,6346	0,0047
6	0,86	839,5	719,8	101511,9	101501,4	0,27	0,01009	0,38	1,3790	0,0073
7	1,2	600,1	605,6	101490,9	101481,5	0,41	0,01533	0,38	1,2207	0,0126
8	1,68	611,1	611,1	101472	101472	0,76	0,02841	0,38	1,2284	0,0231
9	2,2									

