



**FEUP** FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

**Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente 2019/2020**

# **Redução das emissões de NO<sub>x</sub> numa caldeira a biomassa da IKEA Industry Portugal S.A.**

**Bruno Miguel Alves Rodrigues**

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de

**Mestre em Engenharia do Ambiente**

**Presidente do Júri:** Professora Cidália Maria de Sousa Botelho

(Professora Auxiliar, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

---

**Orientador académico:** Doutora Sofia Isabel Vieira de Sousa

(Investigadora Auxiliar do LEPABE, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

**Coorientador:** Doutor Pedro Tiago Barbosa da Silva Branco

(Investigador Júnior do LEPABE, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)



**Orientador empresarial:** Eng.º Jorge António Torres Mano

(Coordenador da *Environment, Health and Safety* na IKEA Industry Portugal S.A.)



**IKEA Industry**  
**Paços de Ferreira**

*Porto, julho de 2020*



## Agradecimentos

Começo por agradecer aos meus orientadores, Doutora Sofia Sousa e Doutor Pedro Branco, pelo conhecimento que me transmitiram, pela tolerância, pela ajuda e compreensão demonstradas para comigo nos momentos mais difíceis.

Ao Eng<sup>o</sup> Jorge Mano pela ajuda, pela partilha de conhecimento e integração na IKEA Industry Portugal S.A..

À Eng<sup>a</sup> Dânia Ascensão pela paciência, pela ajuda, companheirismo e também pela integração IKEA Industry Portugal S.A..

Os Investigadores Sofia Sousa e Pedro Branco, orientadores desta dissertação, são membros integrados do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



## Resumo

As elevadas emissões de poluentes atmosféricos, com repercussões negativas nos ecossistemas e saúde humana, têm levado a um aumento na preocupação e consequente aplicação de medidas legais mais restritivas. Neste sentido, o presente estudo teve como principal objetivo propor uma medida para a redução das emissões de NO<sub>x</sub> na caldeira a biomassa da IKEA Industry Portugal.

Para tal foi efetuada uma análise de custo-benefício, tendo em consideração a percentagem de redução, o custo associado e os impactos ambientais. Adicionalmente, foi ainda efetuado o dimensionamento da medida a implementar bem como a estimativa dos custos associados, considerando custos de investimento e de operação e manutenção.

Na escolha da medida mais adequada recolheram-se da literatura as soluções disponíveis para reduzir NO<sub>x</sub>, quer através de modificações na combustão, também designadas medidas primárias de redução, quer através do tratamento dos gases de combustão, também designadas medidas secundárias. Após exclusão das medidas tecnicamente não viáveis, da análise custo-benefício às medidas viáveis, resultou a implementação de *Wet scrubbers* (do tipo coluna de enchimento) como a medida com o maior potencial de aplicação.

Tendo em consideração uma eficiência mínima de redução de NO<sub>x</sub> de 60%, será necessária uma coluna de enchimento com o diâmetro de 1,66 m, sendo a potência a fornecer ao sistema de 15,9 kW. Os custos de investimento foram estimados no valor de 132 323,81€ e os custos com a operação e manutenção no valor de 45 150,03€ por ano.

Apesar de algumas limitações associadas ao estudo efetuado, que introduzem incertezas nas estimativas obtidas, é possível concluir que esta medida poderá trazer reduções significativas nas emissões de NO<sub>x</sub>, a um custo aceitável.

No futuro poderá ser importante reduzir as incertezas associadas às simplificações efetuadas nos cálculos, quer de dimensionamento quer de estimativa de custos, bem como comparar os resultados obtidos com outro tipo de medidas, nomeadamente considerando a aplicação de mais do que uma medida em simultâneo.



## Abstract

The high emissions of air pollutants, with negative repercussions on ecosystems and human health, have led to an increase in concern and the consequent application of more restrictive legal measures. In this sense, the main objective of the present study was to propose a measure for the reduction of NO<sub>x</sub> emissions in the biomass boiler of IKEA Industry Portugal.

To this end, a cost benefit analysis was carried out, taking into account the percentage of reduction, the associated cost and the environmental impacts. Additionally, the dimensioning of the most appropriate measure to be implemented was also carried out, as well as the estimation of the associated costs, considering investment and operation and maintenance costs.

In choosing the most appropriate measure, available solutions to reduce NO<sub>x</sub> were collected from the literature, either through changes in combustion, also called primary reduction measures, or through the treatment of flue gases, also called secondary measures. After excluding technically non-viable measures, from the cost-benefit analysis to viable measures, the implementation of Wet scrubbers (of the packed column type) came out as the measure with the greatest application potential.

Considering a minimum NO<sub>x</sub> reduction efficiency of 60%, a packed column with a diameter of 1.66 m will be necessary, with the power to be supplied to the system of 15.9 kW. The investment costs were estimated at 132 323.81 € and the operation and maintenance costs at 45 150.03 € per year.

Despite some limitations associated with the study, which introduced uncertainties in the estimates obtained, it was possible to conclude that this measure may bring significant reductions in NO<sub>x</sub> emissions, at an acceptable cost.

In the future, it will be important to reduce the uncertainties associated with the simplification made in the calculations, both in terms of dimensioning and cost estimation, as well as comparing the results obtained with other types of measures, namely considering the application of more than one measure simultaneously.





# Índice

AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	V
ABSTRACT .....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	XI
LISTA DE TABELAS .....	XIII
ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS .....	XV
SÍMBOLOS QUÍMICOS .....	XIX
<b>1. ENQUADRAMENTO.....</b>	<b>1</b>
1.1 RELEVÂNCIA .....	1
1.2 OBJETIVOS .....	1
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	2
<b>2. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>3</b>
2.1 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS E IMPACTOS GLOBAIS .....	3
2.2 NO <sub>x</sub> NA ATMOSFERA.....	4
2.2.1 <i>Formação e degradação</i> .....	5
2.2.1.1 NO térmico.....	5
2.2.1.2 NO imediato .....	6
2.2.1.3 NO de combustível .....	7
2.2.2 <i>Situação em Portugal</i> .....	8
2.2.3 <i>Legislação em Portugal para controlo de emissões</i> .....	8
2.3 REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE NO <sub>x</sub> .....	10
2.3.1 <i>Medidas primárias</i> .....	10
2.3.1.1 <i>Low-NO<sub>x</sub> Burner (LNB)</i> .....	11
2.3.1.2 <i>Reburning</i> .....	16
2.3.1.3 <i>Oxicombustão</i> .....	17
2.3.1.4 <i>Combustão em leito fluidizado (FBC)</i> .....	17
2.3.1.5 <i>Low Excess Air (LEA)</i> .....	19
2.3.1.6 <i>Recirculação de gases de combustão (FGR)</i> .....	20
2.3.1.7 <i>Introdução de ar por fases</i> .....	20
.....	21
2.3.1.8 <i>Cofiring</i> .....	23
2.3.1.9 <i>Injeção de oxidante</i> .....	24
2.3.1.10 <i>Combustão catalítica</i> .....	25
2.3.1.11 <i>Injeção de água ou vapor de água</i> .....	25
2.3.2 <i>Medidas secundárias</i> .....	26
2.3.2.1 <i>Wet scrubbers</i> .....	26
2.3.2.2 <i>Redução catalítica seletiva (SCR)</i> .....	32
2.3.2.3 <i>Redução não-catalítica seletiva (SNCR)</i> .....	34
2.3.2.4 <i>Sistema híbrido (SNCR/SCR)</i> .....	34
2.3.2.5 <i>Processo de feixe de elétrons (E-beam)</i> .....	35
2.3.2.6 <i>ROFA-ROTAMIX</i> .....	35
2.3.2.7 <i>SNO<sub>x</sub></i> .....	35
2.3.2.8 <i>SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox-Box (SNRB)</i> .....	36
2.3.2.9 <i>THERMALONO<sub>x</sub> e FLU-ACE</i> .....	36
2.3.2.10 <i>Activated coke</i> .....	37
2.3.2.11 <i>Oxidação electro-catalítica (ECO)</i> .....	37
2.3.2.12 <i>Catálise plasmática</i> .....	37
2.3.2.13 <i>DESONOX</i> .....	38
2.3.1.14 <i>Redução catalítica não-seletiva (NSCR)</i> .....	39
2.4 REDUÇÃO DE EMISSÕES DE NO <sub>x</sub> EM CALDEIRAS A BIOMASSA - ESTADO DA ARTE.....	39
<b>3. CASO DE ESTUDO - IKEA INDUSTRY PORTUGAL S.A. ....</b>	<b>45</b>
3.1 DESCRIÇÃO DA EMPRESA .....	45
3.2 DESCRIÇÃO DA CALDEIRA E EMISSÕES DE NO <sub>x</sub> A CONTROLAR .....	46

<b>4. ANÁLISE CUSTO-BENEFÍCIO ÀS SOLUÇÕES DISPONÍVEIS .....</b>	<b>49</b>
4.1 METODOLOGIA .....	49
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
4.2.1 <i>Critério 1: Eficiência na redução de NO<sub>x</sub></i> .....	50
4.2.2 <i>Critério 2: Custos associados</i> .....	51
4.2.3 <i>Critério 3: Impacto ambiental</i> .....	52
4.2.4 <i>Solução Proposta</i> .....	53
<b>5. DIMENSIONAMENTO E ESTIMATIVA DE CUSTO DA SOLUÇÃO PROPOSTA .....</b>	<b>55</b>
5.1 METODOLOGIA .....	55
5.1.1 <i>Dimensionamento</i> .....	55
5.1.2 <i>Estimativa de custo da solução proposta</i> .....	60
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
5.2.1 <i>Cálculos de dimensionamento</i> .....	61
5.2.1.1 Cálculo do diâmetro da coluna .....	62
5.2.1.2 Cálculo do <i>hydraulic check</i> .....	63
5.2.1.3 Cálculo da HETP .....	63
5.2.1.4 Cálculo da potência da ventoinha .....	63
5.2.2 <i>Cálculos de custos associados</i> .....	64
<b>6. LIMITAÇÕES DO ESTUDO .....</b>	<b>67</b>
<b>7. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>71</b>

## Lista de Figuras

Figura 1 - Emissões de NO <sub>x</sub> por setor por ano em Portugal adaptado de <i>Eurostat - Data Explorer</i> .....	8
Figura 2 - Esquema de reburning adaptado de Miller, 2011.....	17
Figura 3 - Esquema de uma caldeira BFBC adaptado de Lecomte et al., 2017.....	18
Figura 4 - Esquema duma caldeira CFBC adaptado de Lecomte, T., et al., 2017 .....	19
Figura 5 - FGR numa caldeira, adaptado de Lecomte et al., 2017.....	21
Figura 6 - Formação de NO <sub>x</sub> numa caldeira a carvão com combustão tangencial com e sem o sistema ROFA, adaptado de Lecomte et al., 2017.....	23
Figura 7 - Diferentes configurações de <i>cofiring</i> com biomassa: a) direto; b) indireto; c) paralelo adaptado de Basu, 2013 .....	24
Figura 8 - Diagrama típico de um <i>scrubber</i> do tipo Venturi adaptado de Lecomte et al., 2017 .....	31
Figura 9 - Esquema de um <i>moving-bed scrubber</i> adaptado de Lecomte et al., 2017 .	31
Figura 10 - Representação esquemática de um sistema SCR adaptado de Miller, 2015 .....	32
Figura 11 - Esquema do processo de fabrico da IKEA Industry Portugal S.A. ....	45
Figura 12 - Esquema da caldeira. Fonte: IKEA Industry Portugal S.A. ....	47
Figura 13 - Mapa do site com o círculo a indicar o local da caldeira fonte: IKEA Industry Portugal S.A. ....	48
Figura 14 - Caldeira a biomassa de 4,6 MW .....	48
Figura 15 - <i>Flooding</i> e queda de pressão em torres do tipo <i>random-packed</i> adaptado de Treybal, 1981 .....	55
Figura 16 - Correlação generalizada da queda de pressão, adaptado de Sinnott, 2005 .....	57



## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Limiares mássicos mínimo, médio e máximo para os óxidos de azoto de acordo com o DL nº39/2018 .....	9
Tabela 2 - Valores limite de emissão (VLE) (mg/Nm <sup>3</sup> ) para as MIC existentes com potência nominal superior a 1 MW e inferior ou igual a 5 MW.....	10
Tabela 3 - Medidas primárias e as suas características .....	12
Tabela 4 - Medidas secundárias e as suas respetivas características .....	27
Tabela 5 - Principais características dos artigos analisados .....	42
Tabela 6 - Tipo de medida e respetiva eficiência de redução de NOx .....	51
Tabela 7 - Custos associados a cada tecnologia .....	51
Tabela 8 - Impactos ambientais de cada medida.....	53
Tabela 9 - Dados para o dimensionamento da coluna de enchimento adaptado de De Paiva & Kachan, 1998.....	62
Tabela 10 - Parâmetros calculados para se obter o valor do diâmetro da coluna .....	62
Tabela 11 - Parâmetros calculados para se obter o valor do <i>hydraulic check</i> .....	63
Tabela 12 - Parâmetros calculados para se obter o valor da potência da ventoinha..	64
Tabela 13 - Parâmetros calculados para se obter o CTI e os CO&M .....	64



## Acrónimos e Abreviaturas

$\rho$	Massa volúmica
$\mu$	Viscosidade
$\eta$	Rendimento
$\sigma$	Tensão superficial
$n$	Constante específica para o tipo de enchimento
$\Delta P/Z$	Queda de pressão por metro de enchimento
(V/V)	Fração volúmica
$\Delta P_{molhado}/Z$	Queda de pressão de enchimento molhado por metro de enchimento
$\Delta P_{seco}/Z$	Queda de pressão de enchimento seco por metro de enchimento
$\Delta P_{perdas}/Z$	Queda de pressão das expansões à entrada e contrações à saída por metro de enchimento
$\Delta P_{suportes}/Z$	Queda de pressão dos suportes de <i>enchimento</i> por metro de enchimento
$\Delta P_{total}/Z$	Queda de pressão total por metro de enchimento
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
$A_{tc}$	Área transversal da coluna
$A_{tcn}$	Área transversal da coluna necessária
$A_{tt}$	Área transversal da torre
$A_{tr}$	Área transversal da torre respetiva
BFBC	Combustão em leito fluidizado borbulhante
BOOS	<i>Burner out of service</i>
BOF	<i>Board on Frame</i>
BOFA	<i>Boosted Overfire Air</i>
BBF	<i>Biased Burner Firing</i>
CFBC	Combustão em leito fluidizado circulante
CD	Custos diretos
$C_D$	Constante específica do enchimento
$C_f$	Fator de enchimento característico
CI	Custos indiretos
CTI	Capital total investido
CTT	Custo total da torre
CTE	Custo total do equipamento

CEA	Custo do equipamento adquirido
CO&M	Custos de operação e manutenção
DL	Decreto-Lei
$d_t$	Diâmetro transversal da torre
$d_{tc}$	Diâmetro transversal da coluna necessário
<i>E-beam</i>	Processo de feixe de elétrons
ECO	Oxidação eletro-catalítica
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
ESP	Precipitador eletrostático
FBC	Combustão em leito fluidizado
FGR	Recirculação dos gases de combustão
$F_{LV}$	Rácio de vazão líquido-gasoso
$F_p$	Fator de enchimento, característico do tamanho e tipo de enchimento
$G'$	<i>Superficial mass gas velocity</i>
$g_c$	Aceleração gravítica
Gg	Giga grama
HDF	<i>High Density Fibreboard</i>
HETP	Altura Equivalente para um Prato Teórico
J	Fator de conversão
LEA	<i>Low Excess Air</i>
LEPABE	Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia
LNB	<i>Low-NO<sub>x</sub> Burner</i>
$\dot{m}$	Caudal mássico
MDF	<i>Medium Density Fibreboard</i>
MIC	Médias Instalações de Combustão
$\dot{n}$	Caudal molar
NSCR	Redução catalítica não-seletiva
OFA	<i>Overfire Air</i>
PCDR	<i>Pulsed corona discharge</i>
PFF	<i>Pigment Furniture Factory</i>
PM <sub>2,5</sub>	Partículas em suspensão de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2,5 $\mu\text{m}$
PM <sub>10</sub>	Partículas em suspensão de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 $\mu\text{m}$



Pot <sub>Total</sub>	Potência total
Pot <sub>Útil</sub>	Potência útil
ROFA	<i>Rotating Oposed Fire Air</i>
S	Área superficial da coluna de enchimento
SCR	Redução catalítica seletiva
SIR	Sistema de Indústria Responsável
SNCR	Redução não-catalítica seletiva
TEAR	Título de Emissão para o Ar
TUA	Título Único Ambiental
ULNB	<i>Ultra Low NO<sub>x</sub> Burner</i>
v	Velocidade
$\dot{V}$	Caudal volúmico
$V_m^*$	Caudal mássico de gás de combustão por unidade de área transversal da coluna
VLE	Valor Limite de Emissão
Z	Altura da coluna de enchimento



## Símbolos Químicos

$C_2$	Carbono diatómico
$CH_4$	Metano
$ClO_2$	Dióxido de cloro
$CN^-$	Ião Cianeto
$CO$	Monóxido de carbono
$CO_2$	Dióxido de carbono
$CO(NH_2)_2$	Ureia
COV	Compostos orgânicos voláteis
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
Fe (II)	Ferro (II)
$H\cdot$	Radical hidrogénio
$H_2O$	Água
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogénio
$H_2S$	Sulfureto de hidrogénio
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
HCN	Cianeto de hidrogénio
Hg	Mercúrio
$HO_2\cdot$	Radical hidroperóxido
$HNO_2$	Ácido nitroso
$HNO_3$	Ácido nítrico
$N_2$	Azoto
$N_2O$	Óxido nitroso
$NO_4$	Sulfato de sódio
$Na_2SO_3$	Sulfito de sódio
$NH\cdot$	Radical amina primária
$NH_2$	Radical amina secundária
$NH_3$	Amoníaco
$NH_4^+$	Ião Amónio
$NO$	Monóxido de azoto
$NO_2$	Dióxido de azoto
$NO_3^-$	Ião Nitrato
$NO_x$	Óxidos de azoto

$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	Hidrogenossulfato de amónio
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amónio
$\text{O}\cdot$	Radical oxigénio
$\text{O}_2$	Oxigénio
$\text{O}_3$	Ozono
$\text{OH}\cdot$	Radical hidroxilo
$\text{P}_4$	Fósforo branco
$\text{SO}_2$	Dióxido de enxofre
$\text{SO}_3$	Trióxido de enxofre
$\text{SO}_x$	Óxidos de enxofre
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio
$\text{V}_2\text{O}_5$	Pentóxido de vanádio

# 1. Enquadramento

## 1.1 Relevância

No âmbito da unidade curricular de Dissertação, inserida no ciclo de estudos do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, foi desenvolvida a presente dissertação de mestrado, em ambiente empresarial, dedicada ao tema redução das emissões de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) numa caldeira a biomassa da IKEA Industry Portugal S.A. (condicionada pela situação da pandemia COVID-19).

A emissão de poluentes atmosféricos tem efeitos nocivos no ambiente e consequentemente na saúde humana. A crescente industrialização e urbanização tem aumentado a emissão de poluentes atmosféricos, mas têm vindo a ser efetuados esforços no âmbito da prevenção e controlo das emissões quer por via de instrumentos normativos, os quais se têm vindo a refletir no decréscimo das emissões para o ar observado nas últimas décadas em Portugal (Guerra et al., 2019). Apesar destas melhorias nas últimas décadas, alguns poluentes atmosféricos ainda excedem os valores legislados, afetando os ecossistemas e a saúde humana, pelo que são hoje exigidos maiores esforços no sentido da redução das emissões atmosféricas, nomeadamente no que diz respeito ao  $\text{NO}_x$  (APA, 2020). Em Portugal, as emissões atmosféricas são provenientes essencialmente dos transportes rodoviários, mas uma parcela significativa é também proveniente de processos industriais (Eurostat, 2020).

Assim e no sentido de reduzir as emissões atmosféricas, foi aprovado o Decreto-Lei (DL) nº39/2018, de 11 de junho, que diz respeito à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de médias instalações de combustão (MIC).

Sendo a IKEA Industry Portugal S.A. um marco português no que diz respeito à abordagem que uma empresa deverá ter para com as alterações climáticas e tendo a necessidade de vir a cumprir os requisitos legais acima referidos, foi proposto o presente trabalho que visa a escolha de uma medida para redução das emissões de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) de uma caldeira a biomassa da empresa.

## 1.2 Objetivos

Na sequência desta temática, o objetivo global da presente dissertação foi propor uma solução para controlo das emissões de  $\text{NO}_x$  na caldeira a biomassa da IKEA Industry Portugal S.A.. Assim, neste contexto, os objetivos específicos foram os seguintes:

- i) Efetuar uma análise custo-benefício das soluções disponíveis para a redução de emissões de NO<sub>x</sub> em caldeiras a biomassa;
- ii) Propor uma solução, incluindo uma estimativa de dimensionamento e dos custos associados.

### **1.3 Estrutura da dissertação**

O presente documento está dividido em sete capítulos principais, apresentando-se de seguida uma breve contextualização acerca dos assuntos e conteúdos abordados.

No Capítulo 1, denominado “Enquadramento”, introduz-se o tema de forma sucinta, explicando a relevância, especificam-se os objetivos do trabalho e a sua estrutura organizacional.

No Capítulo 2, “Introdução”, apresenta-se a introdução teórica, que contempla a temática da redução de NO<sub>x</sub> em caldeiras na sua generalidade, sendo abordada a problemática associada com os óxidos de azoto e a necessidade de serem reduzidos/mitigados, as fontes de emissão e os setores que mais contribuem em Portugal, bem como o tipo de medidas existentes para reduzir NO<sub>x</sub>. Além disso inclui-se o estado da arte onde se realiza uma revisão bibliográfica de medidas de mitigação de NO<sub>x</sub> em caldeiras a biomassa.

No Capítulo 3, “Caso de estudo - IKEA Industry Portugal S.A.”, apresenta-se a empresa, o seu processo produtivo, a caldeira a biomassa e respectivas emissões de NO<sub>x</sub> a reduzir (caso de estudo) emissões de NO<sub>x</sub>.

O Capítulo 4 apresenta a análise de custo-benefício às soluções disponíveis, para a escolha da medida com maior potencial de aplicação no caso de estudo.

No Capítulo 5, “Dimensionamento e estimativa de custo da solução”, apresentam-se cálculos de dimensionamento e de custos associados e a sua discussão.

No Capítulo 6, “Limitações do estudo”, identificam-se os pontos que não foram sujeitos a avaliação e que limitaram o estudo.

No Capítulo 7, “Conclusões e trabalho futuro”, apresentam-se as considerações finais e sugere-se o trabalho que poderá ser realizado futuramente.

## 2. Introdução

### 2.1 Emissões atmosféricas e impactos globais

De uma forma geral, a qualidade do ar é produto da interação de um complexo conjunto de fatores, entre os quais se destacam a perigosidade dos poluentes, a topografia a que se encontra, as condições meteorológicas que lhe estão associadas e o volume das emissões. A produção industrial e de energia e os transportes são os setores mais emissores de poluentes atmosféricos (EEA, 2019). Estes sectores libertam para atmosfera alguns dos compostos mais perigosos para a saúde humana, para os ecossistemas e para os materiais, como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), as partículas em suspensão, chumbo, benzeno ou monóxido de carbono (CO) entre outros (Guerra et al., 2019).

Os efeitos dos poluentes atmosféricos variam em função do tempo e das suas concentrações. Este facto faz com que, normalmente, se fale em efeitos crónicos e agudos da poluição atmosférica. Os efeitos agudos traduzem as altas concentrações de um dado poluente que, ao serem atingidas, podem ter logo repercussões nos recetores. Os efeitos crónicos estão relacionados com uma exposição muito mais prolongada no tempo e a níveis de concentração mais baixos. Embora este nível seja mais baixo, a exposição dá-se por um período prolongado, o que faz com que possam aparecer efeitos que derivam da exposição acumulada a esses teores poluentes (APA, 2019).

Estudos epidemiológicos têm demonstrado importantes correlações entre a exposição aos poluentes atmosféricos e a morbilidade e a mortalidade associadas a doenças dos foros respiratório (asma, bronquite, enfisema pulmonar e cancro do pulmão) e cardiovascular (enfarte do miocárdio, AVC), mesmo quando as concentrações dos poluentes na atmosfera se mantêm abaixo dos valores máximos legalmente fixados (Guerra et al., 2019). Quanto aos danos nos ecossistemas podem citar-se a oxidação de estruturas da vegetação, que entre muitas outras consequências pode originar a queda prematura das folhas em algumas espécies ou o apodrecimento precoce de alguns frutos. Finalmente, quando se fala de prejuízos ao nível do património construído pode dar-se como exemplo o caso dos poluentes acidificantes que atacam quimicamente as estruturas construídas, causando a degradação dos materiais (APA, 2019).

As emissões atmosféricas geram problemas a diferentes escalas, desde uma escala local (por ex. as concentrações de CO provenientes do tráfego junto a estradas congestionadas) até à escala global (cujo melhor exemplo são as alterações climáticas

que se traduzem, entre muitos outros efeitos, pelo aquecimento global do planeta com todas as repercussões daí resultantes (APA, 2019).

As políticas públicas dirigidas à gestão da qualidade do ar têm por objetivo reduzir as emissões de poluentes atmosféricos, procurando assegurar que o desenvolvimento socioeconómico tenha lugar de forma sustentável e ambientalmente neutra (Guerra et al., 2019).

## 2.2 NO<sub>x</sub> na atmosfera

Os NO<sub>x</sub> contribuem para uma variedade de efeitos nefastos ambientais, tais como: i) formação de chuvas ácidas - NO<sub>x</sub> e óxidos de azoto (SO<sub>x</sub>) presentes na atmosfera reagem com água, oxigénio e outros químicos para formar ácido nítrico e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que, por sua vez, voltarão a reagir com água antes de caírem no solo (EPA, 2020); ii) partículas em suspensão de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2,5 µm (PM<sub>2.5</sub>) e partículas em suspensão de diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 µm (PM<sub>10</sub>) - por via da formação de partículas secundárias como ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>); iii) eutrofização de ecossistemas aquáticos - por adição de hidrogénio em excesso; e iv) concentrações elevadas de ozono (O<sub>3</sub>) - por reação com hidrocarbonetos e CO.

Assim que a pessoa inspira ar com concentrações elevadas de NO<sub>x</sub>, cerca de 80-90% de NO<sub>x</sub> fica retido no trato respiratório. Por sua vez, será absorvido pela corrente sanguínea ou ficará retido nos pulmões (mais precisamente nos alvéolos) onde poderá induzir a irritação da garganta e nariz, existência de asma e/ou formação de metemoglobina (Krzyszowiak, 2016).

Atualmente, existem dois tipos de fontes de NO<sub>x</sub> reconhecidas atualmente: fontes de superfície e fontes da alta troposfera. As fontes da superfície englobam a combustão de combustíveis fósseis, as emissões biogénicas de compostos azotados do solo e a queima de biomassa. Fazem parte das fontes da alta troposfera os relâmpagos, a oxidação de amoníaco (NH<sub>3</sub>) e a aviação.

As emissões de NO<sub>x</sub> pela combustão de combustíveis fósseis (quase 60 % do total de emissões anuais) provêm totalmente de fontes antropogénicas como a combustão associada ao transporte (rodoviário e marítimo), a geração de energia elétrica e o aquecimento residencial (Glarborg et al., 2018). Também se podem incluir as emissões no fabrico de químicos utilizados na agricultura. As emissões biogénicas de compostos azotos do solo resultam de dois processos que são críticos para o ciclo de azoto em ecossistemas naturais: nitrificação (conversão de ião amónio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) em ião nitrato



( $\text{NO}_3^-$ ) e desnitrificação (redução de  $\text{NO}_3^-$  em azoto ( $\text{N}_2$ )). Os  $\text{NO}_x$ , principalmente na forma monóxido de azoto (NO), são produzidos como intermediários nestes processos.

A queima de biomassa depende, para um dado local, do uso do solo e do tipo de vegetação. Existe uma distinção entre queimas naturais (acidentes) e antropogénicas (a mais dominante). O teor de  $\text{N}_2$  na biomassa representa um grande papel na quantidade de  $\text{NO}_x$  que depois será libertado.

Das fontes da alta troposfera as que mais contribuem são os relâmpagos (natural) e a aviação (antropogénica). No entanto, este tipo de fontes representa apenas 10,6 % do total de emissões anuais (Delmas et al., 1997) (Glarborg et al., 2018)

### **2.2.1 Formação e degradação**

Os processos de formação e destruição de  $\text{NO}_x$  nos sistemas de combustão são bastante complexos. Durante a combustão, azoto do ar de combustão ou do combustível é convertido em poluentes que contêm azoto, tais como NO,  $\text{NO}_2$ , óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ),  $\text{NH}_3$  e cianeto de hidrogénio (HCN). As espécies de poluentes formadas dependem principalmente da temperatura e do rácio de combustível/oxigénio na zona de combustão. A maioria dos óxidos de azoto emitidos de sistemas de combustão estacionários encontram-se na forma de NO, existindo apenas uma pequena fração de  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ . Os NO provenientes de sistemas de combustão resultam de 3 principais processos: NO térmico, NO imediato e NO de combustível. As reações envolvidas nestes processos são lentas em comparação com as reações das principais espécies de combustão. O NO térmico é formado pela oxidação de azoto atmosférico, o NO imediato forma-se pelas reações de azoto atmosférico com radicais hidrocarbonetos em regiões de chamas ricas em combustível e o NO de combustível forma-se pela oxidação de azoto contido no combustível. Cerca de 50-95% provém do NO de combustível, dependendo do tipo de combustível, e o NO imediato nunca ultrapassa os 5%. Explica-se a dominância do NO de combustível, em termos percentuais, pelas ligações simples N-H e N-C do combustível que são mais fracas que a ligação tripla do azoto molecular, que se dissocia para produzir NO térmico (Miller, 2015) (Glarborg et al., 2018).

#### **2.2.1.1 NO térmico**

A formação deste tipo de NO envolve a oxidação de azoto atmosférico a altas temperaturas ( $>1300^\circ\text{C}$ ) em ambientes com pouco combustível e depende fortemente da temperatura. Este processo é denominado como o mecanismo de 2 passos de Zeldovich, de acordo com as equações 1 e 2.



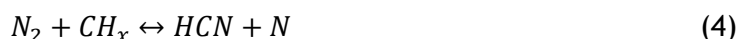
Uma reação elementar é acrescentada ao mecanismo de NO térmico, para precaver a subestimação de NO pelo mecanismo convencional de Zeldovich. Assim o mecanismo ganha a denominação - mecanismo estendido de Zeldovich, de acordo com a equação 3.



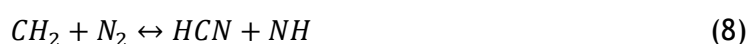
Este tipo de mecanismo também considera o efeito dos radicais de hidrogénio (H·) e de oxigénio (O·) na formação de NO. Esta assunção fará com que as concentrações de NO térmico sejam sempre mais baixas que as concentrações observadas. As reações de NO térmico ocorrem em frações de microssegundos e são bastante dependentes da temperatura, tempo de residência e concentrações de oxigénio atómico. A primeira reação é geralmente aceite como passo determinante devido à sua alta energia de ativação e resulta no mecanismo de Zeldovich ser sensível à temperatura. (Bashtani et al., 2018; Hill & Smoot, 2000)

### 2.2.1.2 NO imediato

Pela fixação de azoto molecular por fragmentos de hidrocarbonetos na atmosfera redutora é possível formar-se NO imediato. Fenimore (1971) observou primeiramente este tipo de mecanismo tendo-lhe sido atribuído o seu nome como forma de o homenagear. Este NO é o que mais se destaca na zona rica de chamas, onde a concentração de radicais de O· e hidroxilo (OH·) excedem os valores de equilíbrio, realçando a taxa de formação de NO. As principais reações propostas para descrever este mecanismo são as descritas nas equações 4, 5 e 6.



A primeira reação é a dominante e estima-se que HCN esteja envolvido até 90% na formação de NO imediato. A formação de NO imediato ocorre em regiões com combustível em abundância onde os radicais hidrocarboneto aumentam a formação de HCN pelas equações 7 e 8.



A quantidade de NO imediato gerado é proporcional à concentração de  $N_2$  e ao número de átomos de carbono presentes na fase gasosa, mas a quantidade total produzida é baixa em comparação com o NO térmico e de combustível (Bashtani et al., 2018; Delmas et al., 1997).

### **2.2.1.3 NO de combustível**

Quando o azoto contido no combustível é queimado forma-se NO de combustível pela oxidação de azoto presente no combustível, que pode ser particularmente importante quando se queima combustíveis com quantidades consideráveis de azoto orgânico. O NO de combustível forma-se segundo os seguintes passos. Primeiro, dá-se a decomposição térmica do combustível (pirólise) antes de entrar na zona de combustão, para formar compostos de azoto intermediários tais como HCN (maioria) e espécies aminas ( $NH_3$ , radical amina secundária ( $NH_2$ ) e radical amina primárias ( $NH$ )). A taxa à qual ocorre a libertação do azoto no combustível dependerá da temperatura da combustão, taxa de aquecimento e estrutura química do combustível. Subsequentemente, estes compostos novos formados são sujeitos a dois caminhos de reações competitivas. No 1º caminho, com condições de escassez de combustível, dá-se a oxidação dos compostos intermédios por espécies que contenham oxigénio ( $O\cdot$  e  $OH\cdot$ ) para formar NO. No 2º caminho, com condições de abundância de combustível, os compostos intermediários são reduzidos por substâncias com azoto (principalmente NO) a  $N_2$ .

A formação de NO de combustível depende menos da temperatura de combustão do que no caso do NO térmico. No entanto, a conversão final de azoto no combustível em NO depende fortemente da concentração de NO, bem como de outras condições da reação (mistura) (Nath & Cholakov, 2009). Os  $NO_x$  são produzidos na troposfera e encontram-se maioritariamente na forma de NO, que se oxida facilmente em  $NO_2$ . A concentração de NO é diretamente associada à proximidade e magnitude das fontes devido ao seu tempo de vida atmosférico relativamente baixo. Estes  $NO_x$  são depois removidos na forma de  $HNO_3$ , e assim contribuirão diretamente para a acidificação das chuvas a nível regional.

## 2.2.2 Situação em Portugal

A Figura 1 mostra o histórico das quantidades emitidas por setor por ano em Portugal.

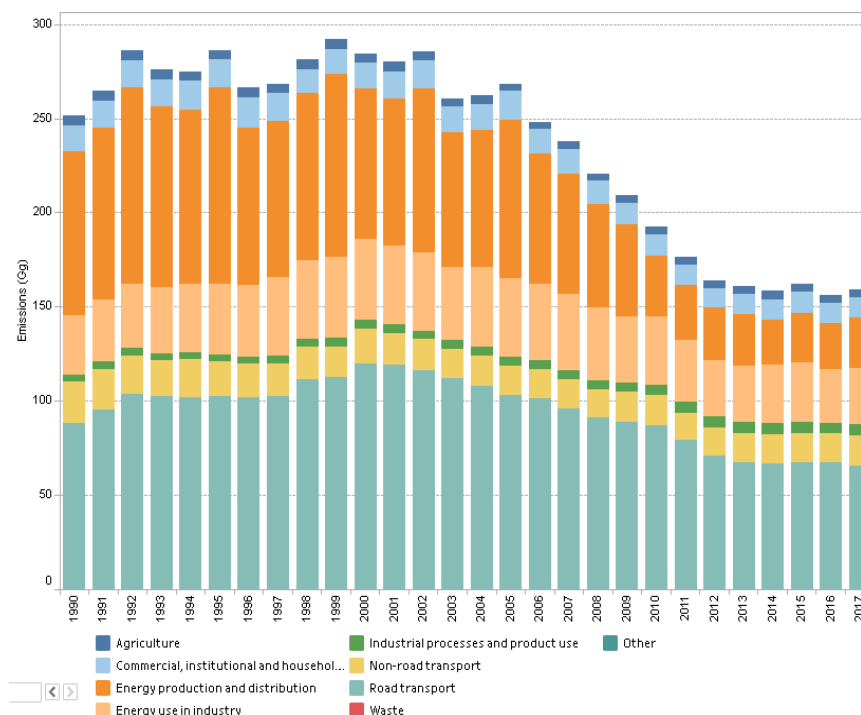


Figura 1 - Emissões de NO<sub>x</sub> por setor por ano em Portugal adaptado de Eurostat - Data Explorer

Os dados de Eurostat (2020) revelam que desde 2005 tem-se verificado um decréscimo das emissões de NO<sub>x</sub> em Portugal. Deu-se uma especial diminuição no setor da produção e distribuição de energia, quando em 1995, Portugal emitia 103,9 giga gramas (Gg), passando para quase ¼ em 2017 com 26,5 Gg. O setor do transporte rodoviário acompanhou o decréscimo do setor da produção de energia, mas a uma taxa mais reduzida. O pico de emissões deste setor ocorreu em 2000, com 120,0 Gg, estando em 2017 a quase metade deste valor, com 65,4 Gg. Quanto ao setor relacionado com a utilização de energia na indústria, verificou-se um ligeiro decréscimo de 43,0 Gg emitidas no ano 2000, para 30,0 Gg emitidas em 2017. A emissão de NO<sub>x</sub> por parte dos restantes setores (transporte não-rodoviário, agricultura, consumo por parte de habitações, corporações e instituições e processos industriais e uso de produtos) manteve-se, porém, relativamente constante.

## 2.2.3 Legislação em Portugal para controlo de emissões

Com o objetivo de combater ou mitigar os efeitos nefastos dos poluentes, vários diplomas legais foram sendo aprovados pelas diferentes administrações desde o início dos anos 2000. A mais recente, que diz respeito à limitação das emissões para a

atmosfera de certos poluentes provenientes de MIC, é o DL n.º39/2018, de 11 de junho. Esta legislação vem transpor para direito interno a Diretiva (UE) 2015/2193 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 25 de novembro de 2015, e estabelece ainda o regime de licenciamento no domínio das emissões para o ar com a criação do título de emissão para o ar (TEAR), que faz parte do título único ambiental (TUA), instituído no âmbito do Regime de Licenciamento Único de Ambiente aprovado pelo DL n.º 75/2015, de 11 de maio, aplicável às médias instalações de combustão (MIC) e às atividades que têm emissões de poluentes para o ar abrangidas pelo DL n.º 39/2018, de 11 de junho, e cuja obrigação é faseada no tempo. Este DL aplica-se, genericamente, a todas as atividades industriais, com exceção dos pequenos estabelecimentos de acordo com o definido no DL n.º 169/2012, de 1 de agosto (Sistema de Indústria Responsável (SIR)). Aplica-se, ainda, a todas as instalações de combustão com uma potência térmica nominal igual ou superior a 1 MW e inferior a 50 MW, independentemente dos setores de atividade em que estejam inseridas (APA, 2020). Este DL revoga o DL n.º 78/2004, de 3 de abril, alterado pelo DL n.º 126/2006, de 3 de julho, e a Portaria n.º 286/93, de 12 de março, a Portaria n.º 1387/2003, de 22 de dezembro, a Portaria n.º 675/2009, de 23 de junho, a Portaria n.º 80/2006, de 23 de janeiro, e a Portaria n.º 677/2003, de 23 de junho.

Em relação aos normativos revogados, o DL n.º 38/2018, de 11 de junho, apresenta principalmente as seguintes alterações.

- Alterações no regime de monitorização com a criação de um novo limiar mássico (mínimo) abaixo do qual a monitorização é só requerida de 5 em 5 anos, representado na Tabela 1.

Tabela 1 - Limiares mássicos mínimo, médio e máximo para os óxidos de azoto de acordo com o DL n.º39/2018

Poluente	Limiar mínimo (kg/h)	Limiar médio (kg/h)	Limiar máximo (kg/h)
NO <sub>x</sub>	0,5	2	30

- Alteração dos valores limite de emissão das fontes associadas a médias instalações de combustão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores limite de emissão (VLE) (mg/Nm<sup>3</sup>) para as MIC existentes com potência nominal superior a 1 MW e inferior ou igual a 5 MW

Poluente	VLE (mg/Nm <sup>3</sup> ) (com 6% de teor de oxigénio)
NO <sub>x</sub>	650
Partículas	50
COV	200

- Necessidade de o operador apresentar um pedido de TEAR junto da entidade coordenadora do processo de licenciamento da atividade, e que faz parte integrante do TUA.
- Dispensa de monitorização e de cumprimento de valores limite de emissão nas emissões de instalações de combustão de biomassa sólida, com potência térmica nominal igual ou inferior a 5 MW de certos parâmetros (CO, SO<sub>2</sub> e sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S))

### 2.3 Redução das emissões de NO<sub>x</sub>

No final dos anos 60 e início dos anos 70 do século XX, quando os problemas ambientais se tornavam mais visíveis, pouco ou nenhum conhecimento havia sobre os mecanismos de formação de NO<sub>x</sub>, particularmente da combustão de carvão. Os processos químicos e físicos da combustão de carvão não eram bem entendidos e a necessidade de controlar a formação de NO<sub>x</sub> trazia mais um problema para a complexidade já existente. Durante o mesmo período, a eficiência energética tornava-se cada vez mais importante, levando a um grande esforço direcionado a um melhor entendimento sobre como o carvão pulverizado arde. Então, várias associações e instituições líderes na proteção ambiental procuraram determinar quais os mecanismos que governam a formação de NO<sub>x</sub> durante a combustão de carvão como base para a redução de emissões de NO<sub>x</sub> de caldeiras. Concluiu-se, então, que se poderia mitigar este problema por via de duas categorias gerais: i) modificações de combustão, também designadas medidas primárias de redução NO<sub>x</sub>; e ii) tratamento dos gases de combustão, também designadas medidas secundárias. As medidas primárias limitam a formação de NO<sub>x</sub> durante o processo de combustão. As medidas secundárias são utilizadas para remover NO<sub>x</sub> destes gases depois do NO<sub>x</sub> ter sido formado na combustão (Miller, 2011).

#### 2.3.1 Medidas primárias

As melhorias no design das caldeiras podem resultar em reduções consideráveis de formação de NO<sub>x</sub> durante o processo de combustão. Apesar dos níveis de emissões de

$\text{NO}_x$  do mesmo combustível variarem consideravelmente com o tipo de caldeira (características de design como localização do queimador ou proporção ar-combustível), todas as técnicas de modificação de combustão utilizam os mesmos princípios: redução dos níveis de oxigénio (especialmente nos períodos do pico de temperatura) e redução da chama no pico de temperatura. Vários pacotes de software foram desenvolvidos, ou estão em desenvolvimento, e aplicam procedimentos de otimização no sistema de controlo distribuído da caldeira para fornecer um controlo mais rígido dos parâmetros de operação da planta (Miller, 2011). Software de otimização à base de inteligência artificial tem vindo a ser utilizado em operações de caldeiras em centrais eléctricas há mais de 15 anos, sendo a redução de emissões de  $\text{NO}_x$  o objeto de maior foco. Ao utilizar tecnologias à base de inteligência artificial, redes neuronais, design de experiências, modelos de controlo preditivo, ou otimização à base de regras, é possível extrair conhecimento sobre o processo de combustão e determinar o balanço ótimo de caudal de combustível e ar que entram na unidade. Isto resulta numa, já mencionada, diminuição de emissões de  $\text{NO}_x$ , e também num aumento da eficiência da unidade enquanto se mantém uma operação segura, fiável e consistente (Miller, 2015). A Tabela 3 resume o objetivo, principais vantagens e desvantagens, bem como o combustível a que pode ser aplicada e a eficiência de redução de  $\text{NO}_x$  de cada medida primária. Estas medidas serão descritas em maior detalhe nas secções seguintes.

#### **2.3.1.1 Low- $\text{NO}_x$ Burner (LNB)**

A medida primária mais comumente utilizada para reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  de caldeiras ou fornalhas é a utilização de *Low- $\text{NO}_x$  Burner* (LNB) (Miller, 2015). Comparando com os queimadores clássicos, onde todo o combustível e ar são injetados no mesmo ponto, os LNB modificam a maneira como se injetam estes dois para retardar a mistura, reduzir a disponibilidade de oxigénio e reduzir a temperatura-pico da chama. Os LNB retardam a conversão do azoto presente no combustível em  $\text{NO}_x$  e também a formação de  $\text{NO}_x$ -térmico (as moléculas de oxigénio não estão disponíveis para reagir com o azoto libertado pelo combustível e presente no ar, reduzindo a temperatura da chama) (Normann et al., 2009), mantendo a alta eficiência da combustão. Os objetivos principais destes queimadores são: i) criar uma zona com défice de oxigénio; ii) otimizar o tempo de residência do carbonizado em regiões ricas em combustível para minimizar a conversão do azoto presente no carbonizado em  $\text{NO}_x$  (Normann et al., 2009); e iii) otimizar também a temperatura na zona de redução e adicionar ar suficiente para completar a combustão (Cofala & Syri, 1998).

Tabela 3 - Medidas primárias e as suas características

Medida/Processo	Objetivo	Vantagens	Desvantagens	Combustíveis a que se aplica	Redução (%)	
<i>Low-No<sub>x</sub> Burner</i>	Ar por fases	Combustão interna por fases	Custos de operação bastante baixos	Instabilidade na chama e combustão incompleta	Em todos	25-35%
	FGR <sup>1</sup>					Até 20%
	Combustão por fases					50-60%
	ULNB <sup>2</sup>					50-70%
<i>Reburning</i>	Injeção de combustível para reagir	Custo moderado. Redução moderada de NO <sub>x</sub>	Estende o tempo de residência	Em todos (especialmente no estado sólido)	50-60%	
<b>Oxicombustão</b>	Introdução de ar invés de ar na zona de combustão	A quantidade de azoto no ar primário diminui, debilitando a formação de NO	Problemas em separar oxigénio do ar Alto consumo de energia elétrica	Em todos	50%	
<b>Combustão em leito fluidizado</b>	Leito com carbono que consome o oxigénio do ar, evitando a formação de NO <sub>x</sub>	Versatilidade com os combustíveis utilizados	Custos semelhantes aos de SCR	Sólidos	Até 60% conjuntamente com combustão por fases	

<sup>1</sup>Recirculação de gases de combustão; <sup>2</sup> *Ultra Low NO<sub>x</sub> Burner*



Tabela 3 (continuação) - Medidas primárias e as suas características

Medida/Processo	Objetivo	Vantagens	Desvantagens	Combustíveis a que se aplica	Redução (%)
<i>Low Excess Air</i>	Reduzir a disponibilidade de oxigénio	Fáceis modificações	Aumento na emissão de CO	Em todos	10-20%
<b>Recirculação dos gases de combustão</b>	<30% do gás de combustão vai recircular com ar, para diminuir a temperatura	Combustíveis com pouco azoto têm potencial para uma alta redução de NO <sub>x</sub>	Tendência para a maior conteúdo de carbono não queimado nas cinzas Afeta a transferência de calor e a pressão do sistema	Todos (especialmente com pouco teor de azoto)	20-60%
<b>Air staging</b>	Combustão por fases através de introdução de ar em diferentes pontos	Capital inicial reduzido ou inexistente e facilidade de implementação	Maior caudal de ar que formará mais CO	Em todos	10-70%
			Problemas relacionados com a injeção de combustível	Restringido a centrais que usam petróleo ou gás natural	
			Não aplicável em unidades novas	Em todos	

<sup>1</sup> Overfire Air; <sup>2</sup> Boosted Overfire Air; <sup>3</sup> Burner out of service; <sup>4</sup> Biased Burner Firing

Tabela 3 (continuação) - Medidas primárias e as suas características

Medida/Processo	Objetivo	Vantagens	Desvantagens	Combustíveis a que se aplica	Redução (%)
<b>Cofiring</b>	Uso de um combustível primário (carvão ou gás natural) com um combustível secundário (p. ex. biomassa) para evitar a formação de NO <sub>x</sub>	Polivalente quanto ao tratamento de combustível	Não é uma solução viável comercialmente	Sólidos preferencialmente	15%
<b>Injeção de oxidante</b>	Oxidante químico que é injetado no caudal	Custos moderados	Necessário remover ácido nítrico	Em todos	60-80% em conjunto com um scrubber a jusante
<b>Combustão catalítica</b>	Catalisador causa uma baixa temperatura na combustão	Mistura de ar com combustível bem mais eficiente que nas restantes medidas	Custos de capital e operação bem elevados Localização do catalisador	Líquidos e gás natural	Até 80%
<b>Injeção de água/vapor de água</b>	Reduzir a temperatura da chama	Custo de capital moderado e redução de NO <sub>x</sub> semelhante a FGR	Perda na eficiência Consumo de eletricidade	Combustíveis com pouco teor de azoto	40-60%

Podem-se dividir os LNB em quatro categorias: LNB ar por fases, LNB com recirculação dos gases de combustão (FGR), LNB combustão por fases e *Ultra Low NO<sub>x</sub> Burner* (ULNB).

Nos LNB ar por fases, o ar primário é misturado com combustível para produzir uma chama rica em combustível, estando a uma temperatura bastante baixa e com déficit de oxigénio. Estas condições inibem a formação de óxidos de azoto. De seguida, ar secundário é adicionado para permitir uma combustão lenta de combustível que não ardeu previamente a temperaturas mais baixas (Lecomte et al., 2017).

Nos LNB com FGR, uma porção dos gases de combustão é injetada na zona de combustão da chama. Assim a temperatura da chama, bem como a concentração de oxigénio, é rebaixada sendo possível desta forma reduzir a formação de NO<sub>x</sub>. A função básica é semelhante ao LNB ar por fases, mas a distância entre os bocais primários e secundários é superior, desenvolvendo-se assim uma maior camada de gás de combustão. Neste tipo de LNB cerca de 15-25% do gás de combustão é recirculado juntamente com o ar de combustão. O gás de combustão irá reduzir a temperatura da chama e a pressão parcial de oxigénio, reduzindo assim a formação de NO<sub>x</sub> (Lecomte et al., 2017).

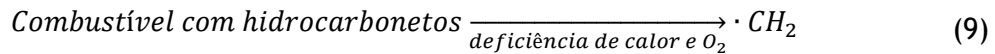
Os LNB combustão por fases promovem a redução de NO<sub>x</sub> já formado através da adição de combustível na segunda fase da combustão. Neste caso, o gás de combustão é retirado detrás da caldeira e conduzido até ao queimador com a ajuda de ventoinhas. Inicialmente, só uma porção é injetada com ar em excesso. Isto torna possível chegar a uma temperatura de chama relativamente baixa que inibirá a formação de óxidos de azoto. De seguida, o combustível adicional é injetado na fronteira da zona primária de combustão para formar a chama secundária. Nesta zona o já criado NO<sub>x</sub> é reduzido novamente a azoto. A combustão é finalizada na terceira zona (Cofala & Syri, 1998; Lecomte et al., 2017). Estes LNB são relativamente fáceis de instalar e adequados para modernização das unidades já existentes. As reduções de NO<sub>x</sub> conseguidas pelo uso desta tecnologia encontram-se na ordem dos 50% (Lecomte et al., 2017).

Os ULNB são os mais recentes designs para esta medida e aplicam-se na queima de combustíveis com um baixíssimo teor de azoto. Ao utilizar uma combinação de recirculação de gases de combustão e pelo menos uma outra tecnologia de redução de NO<sub>x</sub>, este design controla a formação do NO<sub>x</sub>-térmico e NO<sub>x</sub>-imediato. A redução de NO<sub>x</sub> é possível ao elevar a quantidade de ar de combustão em excesso que é misturado com o combustível antes de entrar no queimador. Esta adição resulta numa menor temperatura de combustão e a formação do NO<sub>x</sub>-térmico e NO<sub>x</sub>-imediato diminui. Ao

reciclar e misturar parte dos gases de combustão com a chama reduzirá a própria chama, diminuindo a formação NO<sub>x</sub>-térmico. À medida que a quantidade de gás de combustão aumenta, ocorre uma diminuição das emissões de NO<sub>x</sub> até que se chegue à estabilidade limite do queimador (Lecomte et al., 2017; Oland, 2002).

### 2.3.1.2 Reburning

Outra tecnologia primária de redução de NO<sub>x</sub> é a injeção de combustível ou *reburning* a nível da caldeira. Esta tecnologia cria diferentes zonas de combustão na fornalha pela injeção por fases de combustível e ar. Nela, um combustível específico (carvão, petróleo, gás, biomassa) é usado como agente redutor para converter NO<sub>x</sub> em N<sub>2</sub> (Miller, 2011). A finalidade é reduzir a N<sub>2</sub> os NO<sub>x</sub> previamente formados. As principais reações químicas neste processo estão representadas pelas equações de 9 a 15 (Miller, 2015).



Os radicais hidrocarbonetos são produzidos devido à pirólise do combustível na zona de *reburn* com falta de O<sub>2</sub> e a alta temperatura. Os radicais misturam-se depois com os gases de combustão na zona de combustão primária.



Os radicais reagem depois com NO para formar N<sub>2</sub>.



O processo não requer modificações no sistema de combustão principal existente e pode ser usado em caldeiras do tipo parede, tangencial e ciclone. Pode-se distinguir até 3 diferentes zonas de combustão nas caldeiras que utilizam este conceito, conforme o esquema da Figura 2.

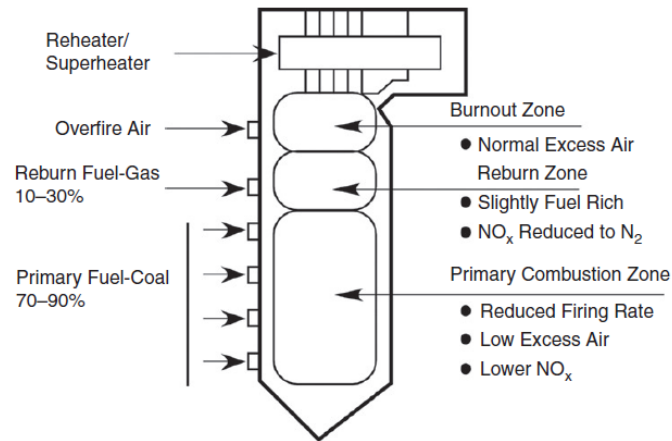


Figura 2 - Esquema de reburning adaptado de Miller, 2011

Na zona primária, 85 a 90 % do combustível é queimado numa atmosfera oxidante ou ligeiramente redutora. Os queimadores são operados a uma taxa de queima reduzida com pouco ar em excesso (estequiometria de 0,9 a 1,1) para produzir níveis mais baixos de NO<sub>x</sub> de combustível e térmico. Na segunda zona (de *reburning*), o combustível secundário é injetado na atmosfera redutora. Os radicais hidrocarboneto formados nesta seção devido à pirólise do combustível reagem com os óxidos de azoto. Na zona seguinte de exaustão, o ar final é adicionado para completar a combustão. Esta tecnologia atinge uma eficiência de redução na ordem dos 50 a 60%. Pode ser aplicada em caldeiras em centrais elétricas e na indústria (Cofala & Syri, 1998).

### 2.3.1.3 Oxicombustão

É também possível diminuir as emissões de óxidos de azoto pelo uso de oxigênio ao invés do ar de combustão, através de um processo denominado por oxicombustão. Este processo baixa a quantidade de azoto na zona de combustão, levando a menores emissões de NO<sub>x</sub>. A sua aplicação é principalmente realizada em fornalhas industriais, onde as altas temperaturas da combustão são necessárias devido a razões tecnológicas (Cofala & Syri, 1998).

### 2.3.1.4 Combustão em leito fluidizado (FBC)

As principais vantagens da combustão em leito fluidizado (FBC) são a flexibilidade quanto aos combustíveis utilizados e as emissões reduzidas de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, sendo esta última vantagem favorecida pelas condições de operação (temperatura e tempo de residência das partículas na caldeira que previnem a formação de NO-térmico) (Chyang et al., 2007; Johnsson, 1994). Também se incluem nas vantagens a excelente transferência de calor e a alta eficiência de combustão. A combustão ocorre com a injeção de combustível num leito quente e turbulento formado por material inerte e

cinza, onde o ar primário da combustão é injetado por baixo da caldeira para que aconteça a fluidização do leito. Este processo realiza-se a cerca de 850-870°C e o elevado tempo de residência origina a queima total/quase total do combustível e produz, conseqüentemente, menores emissões de NO<sub>x</sub>. O leito fluidizado é uma região redutora onde o oxigénio disponível é consumido pelo carbono, reduzindo a ionização do azoto e podendo também serem empregues adicionais medidas primárias (FGR ou *low excesso air* (LEA)) ou medidas secundárias (redução catalítica seletiva (SCR) ou redução não-catalítica seletiva (SCNR)). Os custos desta tecnologia são comparáveis à SCR para redução de NO<sub>x</sub> e à dessulfurização do gás de combustão húmido destinada à redução de SO<sub>2</sub> (Cofala & Syri, 1998; J. Zhao, 1992). Atualmente existem 2 tipos diferentes de caldeiras com leito fluidizado: combustão em leito fluidizado borbulhante (BFBC) e combustão em leito fluidizado circulante (CFBC).

A BFBC é especialmente desenhada para a queima de biocombustíveis não homogéneos. Aqui o combustível é fornecido ao leito e o biocombustível pirolisa instantaneamente quando em contacto com o leito quente. Cerca de 30-40 % do ar de combustão é utilizado como “*fluidising air*” e o restante é utilizado para a combustão dos gases pirolíticos acima do leito borbulhante. A gama de temperaturas a que opera situa-se entre 1100-1200 °C podendo mesmo ultrapassar estes valores em locais específicos. O leito borbulhante opera como um combustor adiabático e a zona de temperatura baixa de combustão é o resultado da utilização de uma razão de ar sub-estequiométrica na zona primária de combustão (Lecomte et al., 2017). Na Figura 3 está apresentado o esquema duma caldeira do tipo BFBC

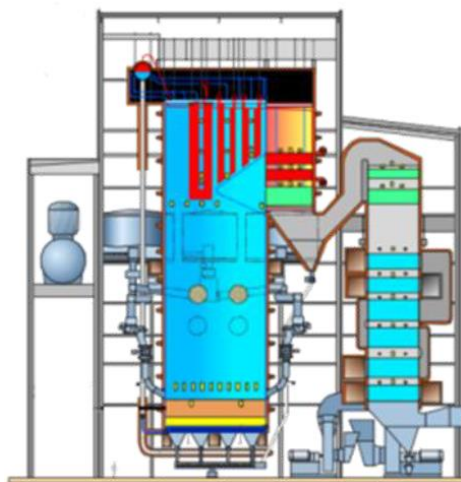


Figura 3 - Esquema de uma caldeira BFBC adaptado de Lecomte et al., 2017

Quanto à CFBC existem 2 diferenças principais em relação à BFBC: o tamanho das partículas que constituem o material do leito é menor e a velocidade de fluidização é superior. Estas diferenças afetam as condições de fluidização fazendo com que parte do material do leito seja removido deste, circulando pela fornalha até à segunda seção da caldeira. Estas pequenas partículas são separadas do gás de combustão por um ciclone ou outro método de separação e circulam de volta para o leito fluidizado. Na CFBC, o ar é injetado no fundo da fornalha, e é injetado também por uma rede (como parte do ar primário) e ainda mais uma vez alguns metros acima da rede (como parte do ar secundário). Como a velocidade do ar é bastante elevada e sendo suficiente para transportar sólidos do leito ao longo da câmara de combustão, esta fica rapidamente cheia. Assim, os gases de combustão quentes transportam as partículas até ao topo do sistema de combustão e até aos ciclones onde se dá a separação e recirculação de volta ao leito. Para permitir também a redução de  $SO_2$  adiciona-se calcário esmagado ou dolomita e, tendo este sistema de leito circulante as características de aumentar o tempo de reação e o nível de mistura dos gases, a combustão será muito mais eficiente, tal como a fixação de enxofre (Lecomte et al., 2017). Na Figura 4 está representado o esquema duma caldeira CFBC.

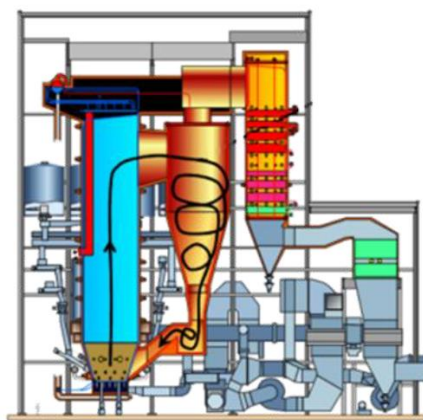


Figura 4 - Esquema duma caldeira CFBC adaptado de Lecomte, T., et al.,

### 2.3.1.5 *Low Excess Air* (LEA)

Uma estratégia simples no controlo da combustão, *Low Excess Air* (LEA), resulta, como está implícito no nome, numa menor quantidade de ar em excesso a ser fornecido ao combustor. Isto, por consequência, originará uma menor quantidade de oxigénio no ar de combustão que por sua vez reduzirá a temperatura da chama e a sua estabilidade, o que levará à diminuição da formação de  $NO_x$ -térmico e  $NO_x$ -combustível. Na zona da chama, o azoto presente no combustível converte-se em azoto molecular, reduzindo a

formação de NO<sub>x</sub>-combustível (EPA, 1991). Esta modificação é fácil de implementar em unidades novas ou já existentes (EPA, 1992) pois os ajustamentos nos controlos de combustão são as únicas modificações requeridas. Assim, este processo é uma das técnicas de modificação de combustão mais uniformemente aplicáveis (Richards, 2000). Enquanto o LEA está a ser implementado no combustor o foco passará para a ser garantir uma mistura aerodinâmica e eliminar as inconformidades na distribuição de ar e combustível. A contínua monitorização de oxigénio tem de ser considerada. Tem também a possibilidade de ser combinada com outras modificações de combustão como LNB ou FGR (EPA, 1991).

#### **2.3.1.6 Recirculação de gases de combustão (FGR)**

A recirculação de gases de combustão (FGR), envolve, como o nome indica, a extração parcial (cerca de 20 a 30%) do gás de combustão frio para a fase inicial da fornalha ou queimador (EPA, 1991). Caso a taxa de recirculação ultrapasse os 30% a chama pode tornar-se instável, aumentando assim as emissões de CO e compostos orgânicos voláteis (COV) (Richards, 2000). A extração ocorre na tubagem de saída da caldeira e o ar extraído é guiado até montante do aquecedor de ar (300-400 °C) e misturado com o ar de combustão. Isto fará modificações na zona de combustão, nomeadamente a diminuição da temperatura-pico da chama, a redução da quantidade de oxigénio e o aumento do tempo de residência que, conseqüentemente, reduzirão a formação de NO<sub>x</sub>-térmico (Houshfar et al., 2012). Uma consideração importante da FGR é o impacto no desempenho térmico da caldeira (Wu, 2002). A reduzida temperatura da chama diminui a taxa de transferência de calor, potencialmente limitando a capacidade máxima de aquecimento da unidade, o que resulta numa redução na capacidade de gerar vapor (Miller, 2015). Serve também como alternativa às medidas secundárias, não só pelos baixos custos associados, mas também pela facilidade de instalação em unidades já existentes (Houshfar et al., 2012). A Figura 5 demonstra qual o rumo que os gases de combustão tomam, quando são reciclados.

#### **2.3.1.7 Introdução de ar por fases**

Com a criação de pelo menos duas zonas divididas de combustão na câmara de combustão com diferentes quantidades de oxigénio, uma zona primária de combustão com deficiência em oxigénio e outra zona secundária com excesso de oxigénio para completar a combustão, obtém-se uma redução nas emissões de NO<sub>x</sub> por introdução de ar por fases (em inglês, *air staging*). O *air staging* reduz a quantidade de oxigénio disponível na zona primária e fornece apenas o ar de combustão (ar primário). Em caldeiras a biomassa este ar primário corresponde a cerca 40-60% do total de ar fornecido.



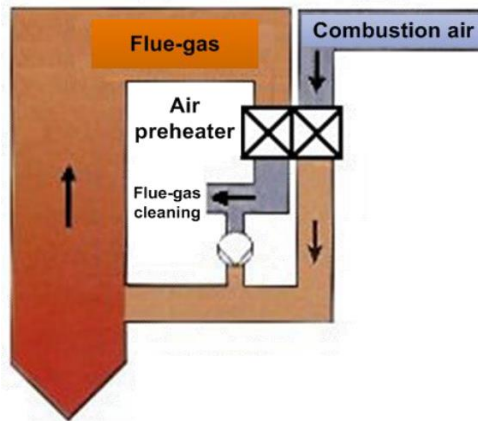


Figura 5 - FGR numa caldeira, adaptado de Lecomte et al., 2017

Por conseguinte, a formação de  $\text{NO}_x$ -térmico e  $\text{NO}_x$ -combustível fica afetada, as condições estequiométricas suprimem a conversão do azoto localizado dentro do combustível em  $\text{NO}_x$  e a baixa temperatura-pico afetará a formação de  $\text{NO}_x$ -térmico. Na zona secundária, entre 40-60 %, do ar de combustão é injetado acima da zona de combustão para completar a combustão por aumento do volume da chama e, tal como foi mencionado anteriormente, o fenómeno comum da baixa temperatura-pico limitará a produção de  $\text{NO}_x$ -térmico. No entanto há duas grandes preocupações em instalar esta técnica em unidades já existentes. A primeira relaciona-se com o aumento significativo das emissões de CO caso os bocais não estejam bem colocados, e associado a isto está o risco de corrosão de várias áreas na zona de combustão devido a pouco ar/ excesso de CO. A segunda deve-se ao aumento na quantidade de carbono não queimado devido à diminuição de volume entre o final da zona de combustão e o primeiro permutador de calor. Quanto a unidades novas, com o design corretamente realizado à partida não existirão quantidades excessivas de CO ou de carbono não queimado. A introdução de ar por fases tem vários designs e pode-se subdividir em: *Burner out of service* (BOOS), *Overfire Air* (OFA), *Boosted Overfire Air* (BOFA) e *Biased Burner Firing* (BBF) (Lecomte et al., 2017).

Um método desenvolvido para dar uso a queimadores com eficiências reduzidas, seja por imensa carga durante anos de funcionamento ou por falhas no design, designa-se por BOOS. É uma técnica relativamente barata de se implementar que, ao invés de se introduzir ar por fases nos queimadores individuais, na medida BOOS introduz-se ar por fases em toda a caldeira (Londerville & Jr, 2013). As instalações que contenham múltiplos queimadores poderão dispensar alguns que encaixem nos pontos referidos anteriormente, e assim o trabalho dos queimadores será facilitado pela presença destes BOOS. É um processo que não requer a instalação de novos bocais ou tubagens

e a abordagem é tentar remover o ar nos níveis mais baixos dos queimadores e o combustível nos níveis superiores (Richards, 2000). Este combustível removido é então redirecionado para os queimadores nos níveis inferiores. No geral, o caudal de ar e combustível mantêm-se, mas são redistribuídos. Através do fornecimento de combustível e ar por parte dos BOOS, ter-se-á uma combustão por fases com temperaturas bem mais baixas que na situação em que todos os queimadores estão ativos. Assim, reduz-se a formação de  $\text{NO}_x$ -térmico. Os queimadores nos níveis superiores, que funcionam só a ar, irão depois fornecer o resto do ar para se completar a combustão do combustível. Este relacionamento espacial que os BOOS terão com os queimadores será peça chave na redução da formação de  $\text{NO}_x$  (Londerville & Jr, 2013).

Na medida OFA são instaladas portas de ar para além das já existentes na unidade. Uma parte do ar de combustão é inserido, separadamente, por estas portas que estão localizadas acima dos queimadores. Assim, estes queimadores podem operar com reduzida quantidade de ar em excesso, inibindo a formação de  $\text{NO}_x$ , e a OFA completará a combustão. Cerca de 15-30% do total de ar de combustão é desviado para essas portas. Surgem alguns problemas com a instalação desta técnica em unidades já existentes, nomeadamente a necessidade de aplicar modificações nas tubagens do tipo *water-wall* para a criação de bocais para os bocais de ar secundários e a inclusão de condutas, proteções e *windboxes* (Lecomte et al., 2017).

A medida BOFA utiliza um sistema de injeção de multi-direção/alta pressão para enaltecer o efeito da OFA ao prevenir a formação de um escoamento laminar estratificado, favorecendo a utilização efetiva do volume total da fornalha para o processo de combustão.

A Figura 6 apresenta um sistema que utiliza BOFA e como a formação de  $\text{NO}_x$  é afetada com a sua implementação. A injeção turbulenta de ar e a mistura realizada por estes sistemas permite a mistura efetiva de reagentes químicos com os produtos da combustão na fornalha. Ao reduzir a temperatura máxima na zona de combustão e aumentando a transferência de calor, poder-se-á também amplificar a eficiência da caldeira em cerca de 1-2%. O tempo de residência das partículas também se estende aligeirando-se o conteúdo de carbono nas cinzas presentes no ar e as que estão presentes na cinza na base da caldeira (Lecomte et al., 2017).

A medida BBF é utilizada, regularmente, em instalações (apenas em caldeiras verticais) que já estão ativas há algum tempo, e que não requeiram grandes alterações na instalação de combustão. Os queimadores localizados na base da unidade operam com uma maior quantidade de combustível do que os que se situam nos níveis superiores.

É possível que isto aconteça havendo uma distribuição normal de ar enquanto que se ajusta o caudal de combustível (Lecomte et al., 2017).

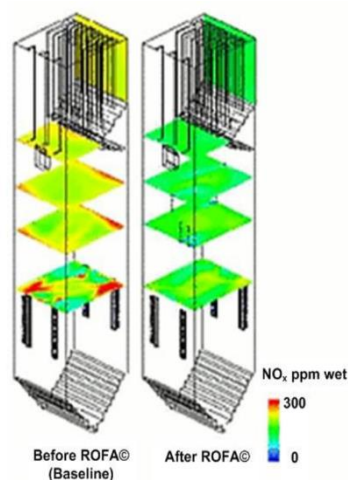


Figura 6 - Formação de NO<sub>x</sub> numa caldeira a carvão com combustão tangencial com e sem o sistema ROFA, adaptado de Lecomte et al., 2017

### 2.3.1.8 Cofiring

Uma medida frequente em indústrias para reduzir a formação de NO<sub>x</sub> na zona de combustão principal é a utilização de um combustível suplementar (p.ex. biomassa) com um combustível primário (carvão, petróleo ou gás natural), no mesmo queimador. Esta técnica, denominada *cofiring*, não é utilizada como um meio comercial para a redução de NO<sub>x</sub>, no entanto, se a legislação local exigir que pelo menos uma percentagem da eletricidade gerada provenha a partir de fontes renováveis/sustentáveis, pode ser uma opção viável. Existem 3 configurações tecnológicas de *cofiring* de biomassa com carvão em centrais elétricas: *cofiring* direto, indireto ou paralelo. Estas abordagens diferem em termos de design da caldeira e também quanto à percentagem de biomassa que irá ser utilizada. A Figura 7 representa as possíveis configurações de *cofiring* com biomassa.

No *cofiring* direto, a biomassa é introduzida com o carvão, no mesmo ponto. No *cofiring* indireto, utiliza-se um gaseificador conectado à caldeira onde se gasifica a biomassa que depois se adiciona ao carvão. No *cofiring* paralelo, a biomassa e o carvão são alimentados para caldeiras separadas e o vapor gerado pelas 2 caldeiras é misturado numa caldeira em separado (Basu, 2013; Caputo & Hacker, 2009; Suárez-Ruiz et al., 2019).

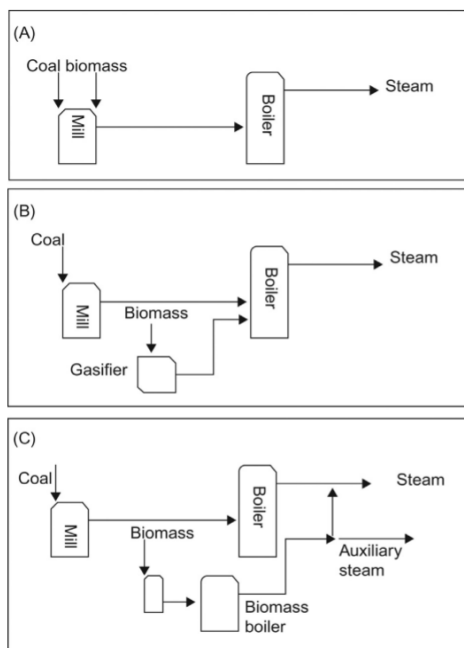


Figura 7 - Diferentes configurações de *cofiring* com biomassa: a) direto; b) indireto; c) paralelo adaptado de Basu, 2013

### 2.3.1.9 Injeção de oxidante

A injeção de oxidante numa unidade fará com que o azoto presente no combustível se oxide para estados de oxidação mais elevados. Quando o NO se converte em NO<sub>2</sub>, este último terá uma maior solubilidade em água sendo por isso mais fácil removê-lo através de um *Wet scrubber* de gases. Este processo é bastante simples e utiliza O<sub>3</sub>, oxigénio ionizado ou peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como oxidantes pois estes não requerem um aditivo do tipo hidrocarboneto (utilizado principalmente no processo plasma não-térmico) (EPA, 1999). Dando especial atenção a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois possui uma capacidade oxidante bastante elevada e tem a habilidade de não afetar negativamente o ambiente. A capacidade que este oxidante tem para remover NO vem da formação de OH e radical hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>·) resultantes da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De acordo com o mecanismo de oxidação homogénea de NO por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o produto desta oxidação deverá ser maioritariamente NO<sub>2</sub>. Sob o efeito de energia térmica, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decompõe-se e forma-se OH. Então NO reage com estes radicais e produz HONO. Por sua vez, HONO reagirá com os radicais OH para formar NO<sub>2</sub> e água (H<sub>2</sub>O). Existe, no entanto, a reação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com OH. Gera-se HO<sub>2</sub>· desta reação que irá oxidar NO em NO<sub>2</sub>. As equações químicas de 16 a 20 explicam este processo (H. qian Zhao et al., 2018).



### 2.3.1.10 Combustão catalítica

A combustão catalítica é um caso especial de oxidação completa catalítica. O catalisador tem de cumprir uma completa conversão de misturas estequiométricas de ar com combustível, ser capaz de aguentar a alta concentração de hidrocarbonetos e a evolução do calor ao longo da unidade. Então, em princípio, os catalisadores utilizados em conversões completas de hidrocarbonetos podem ser utilizados em combustões catalíticas. No entanto, para tornar o processo eficiente, estes catalisadores terão de ter uma grande estabilidade térmica e resistência a envenenamento de catalisador (como enxofre ou chumbo). Os mais típicos catalisadores são à base de platina, paládio, metais de transição e óxidos misturados. É de grande importância encontrar os suportes adequados para estes catalisadores, tal como substrato (o suporte em si) e o *washcoat*. Os materiais mais comumente utilizados para os suportes são metais e cerâmicas. Na fabricação de catalisadores, desenvolvimento de processos e design de combustores usando leito fixo de catalisador tem-se vindo a reparar em dois tipos de combustores fabricados. Combustores fabricados do primeiro tipo usam catalisadores porosos ou fibroso e aplicam-se em situações de temperaturas mais baixas e taxas de libertação de calor também baixas. O segundo tipo caracteriza-se pelos combustores com catalisadores monolíticos em forma de colmeia; estes são utilizados em turbinas a gás em que há uma alta taxa de libertação de calor. Em caldeiras, porém, podem-se utilizar ambos os tipos (Ismagilov & Kerzhentsev, 1990).

### 2.3.1.11 Injeção de água ou vapor de água

Esta medida pode ser realizada por injeção de uma mistura de combustível com água ou por injeção de água/vapor de água por bocais diretamente na câmara de combustão (Lecomte et al., 2017). Esta injeção na mistura causa uma mudança na estequiometria e reduz o calor gerado na combustão. Ao injetar-se água na chama, verifica-se que a água absorve uma grande quantidade de energia térmica antes de vaporizar devido ao alto calor latente de vaporização, reduzindo a eficiência térmica da unidade. Se se

injetar vapor de água, tem-se a vantagem de este se encontrar a uma temperatura mais elevada que a água, logo uma menor quantidade de energia é absorvida (Londerville & Jr, 2013). Ambas as ações causam a diminuição da temperatura de combustão. Se se reduzir significativamente, a formação de NO<sub>x</sub>-térmico fica afetada. Este método, como é de esperar, tem pouca influência na formação do NO<sub>x</sub>-combustível. A sua maior aplicação é em motores, onde providencia reduções substanciais de NO<sub>x</sub> sem que afete muito a eficiência do combustível (Miller, 2011).

### **2.3.2 Medidas secundárias**

Algumas unidades podem não conseguir atingir emissões suficientemente baixas de NO<sub>x</sub> para ficarem de acordo com os valores de referência usando exclusivamente medidas primárias. Estas unidades requerem medidas secundárias (com ou sem a implementação de medidas primárias) que se focam no tratamento dos gases de combustão. Estas medidas apontam para a conversão ou captura de NO<sub>x</sub> e, normalmente, têm a desvantagem de requererem equipamento adicional e aditivos para controlar as emissões. No entanto, não interferem com o processo de combustão e, regra geral, obtêm melhores resultados em termos de redução de NO<sub>x</sub> do que as medidas primárias. A Tabela 4 sumariza as características mais importante de cada medida secundária.

#### **2.3.2.1 Wet scrubbers**

Os *wet scrubbers* compreendem um grupo de dispositivos de controlo de poluentes que utilizam um líquido (normalmente água) para remover poluentes do gás de combustão. Em aplicações de controlo de emissões estes removem-nos por absorção. Os processos convencionais destes *scrubbers* para remoção de SO<sub>2</sub> (por exemplo na dessulfurização de gases de combustão) são adequados para aplicações em larga escala. Estes *scrubbers* são relativamente baratos e fáceis de manusear e conseguem remover não só SO<sub>2</sub>, mas também COV e NO<sub>x</sub>. O principal obstáculo à remoção de NO<sub>x</sub> através deste processo é a baixa solubilidade de NO em líquidos que utilizam normalmente neste tipo de processos. É necessário oxidar primeiro NO a NO<sub>2</sub> antes que algum grau de absorção possa ocorrer. Para tal existem 2 abordagens. A primeira envolve a utilização de aditivos, tais como solução de ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA), fósforo amarelo ou ferro II (Fe(II)). Quando se utiliza a solução de Fe(II) com EDTA, o NO será absorvido e seguidamente oxidado na fase líquida. Enquanto esta reação ocorre, o SO<sub>2</sub> reage com carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para formar sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Seguidamente este sulfito reage com a mistura de Fe-EDTA-NO, dá-se a regeneração de Fe-EDTA, o NO reduz-se N<sub>2</sub>, e por fim o SO<sub>2</sub> é convertido a sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Tabela 4 - Medidas secundárias e as suas respetivas características

Medida/ Processo	Objetivo	Vantagens	Desvantagens	Combustível a que se aplica	Redução (%)	
<b>Wet scrubbers</b>	Lavagem e remoção de gases ao aumentar a sua solubilidade	Versátil quanto aos gases possivelmente removidos	Pode ocorrer corrosão. Problema associado com a solução resultante de água e poluentes (lamas)	Em todos	>50	
<b>SCR <sup>1</sup></b>	Catalisador promove reações entre amoníaco/ureia e NO <sub>x</sub>	Elevada remoção de NO <sub>x</sub> . A conversão de NO <sub>x</sub> não cria componentes secundários de poluição	Custos de capital, operação e manutenção muito elevados Deposição de catalisador Aumento da perda de pressão	Em todos	80-90	
<b>SNCR <sup>2</sup></b>	Injeção de reagente para reagir com NO <sub>x</sub>	Ureia	Custo de capital baixo Remoção de NO <sub>x</sub> moderado Químico não tóxico	Ureia	Em todos	30-50
		Amoníaco	Custos de operação baixos Remoção moderada de NO <sub>x</sub>	Amoníaco		
<b>Sistema híbrido (SNCR/SCR)</b>	SNCR opera a temperaturas mais baixas onde há NH <sub>3</sub> -slip. Este slip alimenta um reator SCR que retira ainda mais NO <sub>x</sub>	Tenta balancear o custo-benefício entre as SNCR e SCR	Limitada experiência em operações de escala real	Em todos	60-70	

<sup>1</sup> Redução catalítica seletiva; <sup>2</sup> Redução não-catalítica seletiva

Tabela 4 (continuação) - Medidas secundárias e as suas respetivas características

Medida/ Processo	Objetivo	Vantagens	Desvantagens	Combustível a que se aplica	Redução (%)
<i>E-beam</i> <sup>1</sup>	Remover poluentes ao arrefecer o gás de combustão, injetar amoníaco e irradia com um feixe de eletrões	Alta eficiência a remover SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub>	Aumento da necessidade energética Fiabilidade a longo prazo	Em todos	Até 90
<b>ROFA- ROTAMIX</b>	(ROFA) Introdução de bocais para gerar turbulência (ROTA) Injeção de químicos para remoção de poluentes	Custos moderados Eficiência térmica da unidade aumenta	A performance pode diminuir com aumento do tamanho da caldeira	Em todos	Até 80
<b>SNO<sub>x</sub></b>	Constituído por filtro de mangas, permutador de calor, reator SCR e um reservatório SO <sub>2</sub> para remover NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub>	Não existe consumo de água ou absorventes. Não produz resíduos	Necessário utilizar um outro combustível para aquecer o ar (gás natural)	Combustíveis com alto teor de enxofre	>90
<b>SNRB</b> <sup>2</sup>	Filtro de mangas com um adsorvente para SO <sub>2</sub> e um catalisador para NO <sub>x</sub>	Possível atingir altas eficiências de remoção com NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> e partículas Alta gama de temperaturas para operar e manter a eficiência	Número de testes foi limitado, não permitindo atingir o máximo potencial desta medida	Gasosos (gás natural)	90
<b>Catálise plasmática</b>	Material catalítico é colocado dentro ou próximo de uma descarga de gás ou plasma	Sinergia entre plasma e catalisador - aumenta a seletividade do catalisador Possível aplicar em várias configurações mantendo a eficiência de remoção de poluentes	Complexidade associada com a implementação, ajustes e operação	Gasosos	Dependente da configuração da caldeira e combustível utilizado

<sup>1</sup> Processo de feixe de eletrões; <sup>2</sup> SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox-Box



Tabela 4 (continuação) - Medidas secundárias e as suas respetivas características

Medida/Processo	Objetivo	Vantagens	Desvantagens	Combustível a que se aplica	Redução (%)
<b>THERMA-LONOX e FLU-ACE</b>	Injetar fósforo para oxidar NO a NO <sub>2</sub> e depois ser lavado	Aplicável em unidades novas ou já existentes Sub-produtos são não tóxicos	Custo-benefício ainda por determinar	Gasosos	Até 90
<b>Activated coke</b>	Material à base de carbono, com grande área superficial, funciona como catalisador de NO <sub>x</sub> , quando combinado com metais	Fácil desativação dos catalisadores	Sistema bastante complexo. Necessita de um reator à parte e um sistema de regeneração de CO	Em todos	60-80%
<b>ECO<sup>1</sup></b>	Remover as cinzas no gás de combustão Injetar oxidante para oxidar NO Capturar produtos num precipitador eletrostático (ESP)	Possível atingir eficiências de redução de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> e mercúrio (Hg) superiores a 90%	Custos muito elevados de capital inicial, operação e manutenção Incerto se mantém a eficiência de remoção em unidades de larga escala	Gasosos (de preferência)	90
<b>DESONOX</b>	Processo que remove SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> utilizando SCR e com o intuito de formar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tal como na SCR existe uma elevada remoção de SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub>	Exige um alto nível de manutenção	Gasosos	85-98 para NO <sub>x</sub> 90 para SO <sub>2</sub>
<b>NSCR<sup>2</sup></b>	Mistura especial de catalisador para reduzir NO <sub>x</sub> , carbono não queimado e CO	Menor quantidade de catalisador utilizado que em SCR	Essencial utilizar mais combustível que o teórico Catalisador dispendioso	Em todos	80-95%

<sup>1</sup> Oxidação electro-catalítica; <sup>2</sup> Redução catalítica não-seletiva

Quando se utiliza a solução de Fe(II) com EDTA, o NO será absorvido e seguidamente oxidado na fase líquida. Enquanto esta reação ocorre, o SO<sub>2</sub> reage com carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para formar sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Seguidamente este sulfito reage com a mistura de Fe-EDTA-NO, dá-se a regeneração de Fe-EDTA, o NO reduz-se N<sub>2</sub>, e por fim o SO<sub>2</sub> é convertido a sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). É importante ter em atenção a quantidade de O<sub>2</sub> no gás de combustão para que o EDTA não se torne inativo com altas concentrações de O<sub>2</sub>. A outra abordagem envolve a oxidação na fase líquida de NO a NO<sub>2</sub> ou HNO<sub>3</sub> seguido de absorção/adsorção numa solução. Os oxidantes normalmente utilizados são ozono, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>). (Chang et al., 2004; Lecomte et al., 2017) Destes, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é considerado o mais adequado por facilmente se decompor em radicais HO· e HO<sub>2</sub>· que rapidamente oxidarão NO em NO<sub>2</sub> ou ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) e aumentar a sua transferência de massa (Ghriss et al., 2020; Myers Jr. & Overcamp, 2002). Os lavadores mais comuns são os do tipo Venturi e *moving-bed scrubbers*.

Num *scrubber* do tipo “Venturi”, o líquido, que irá recolher os gases solúveis, é introduzido uniformemente no topo da secção convergente. O gás de combustão, carregado de partículas, e este líquido entram na garganta do Venturi, onde ocorre a atomização do líquido (processo onde se torna em pequenas gotículas) devido à velocidade do gás de combustão. À medida que o gás de combustão entra em contacto com o líquido, as gotículas pequenas irão misturar-se com as partículas e formar gotículas mais pesadas e maiores, que serão capturadas pelo separador. Assim, ultrapassa-se o problema habitual associado à dificuldade de remover as partículas finas por métodos inerciais. É necessário que se atinja uma elevada velocidade relativa inicial entre as gotículas e as partículas para garantir que as partículas capturadas se mantenham retidas pelas gotículas. De seguida, o *scrubbed gas* e as gotículas com as partículas retidas entram na secção divergente onde colisões e aglomerações se sucedem. A queda de pressão e a *performance* deste tipo de lavador depende da velocidade do gás pelo Venturi. Para manter a operação com uma eficiência constante, alguns Venturi são desenhados com gargantas com tamanho variável, onde podem ser fechados para uma perda de pressão constante (Lecomte et al., 2017). A Figura 8 apresenta um diagrama típico de um *scrubber* do tipo Venturi.

Os *moving-bed scrubbers*, com o objetivo principal de recolher partículas, estão repletos de esferas plásticas de baixa densidade que se movem livremente em cada secção. A existência destas secções serve para intensificar a recolha dessas partículas. Ao utilizar caudais contracorrente manterá em constante movimento o gás de combustão e o líquido do lavador, para aumentar a eficiência da recolha e para evitar que o leito fique obstruído.

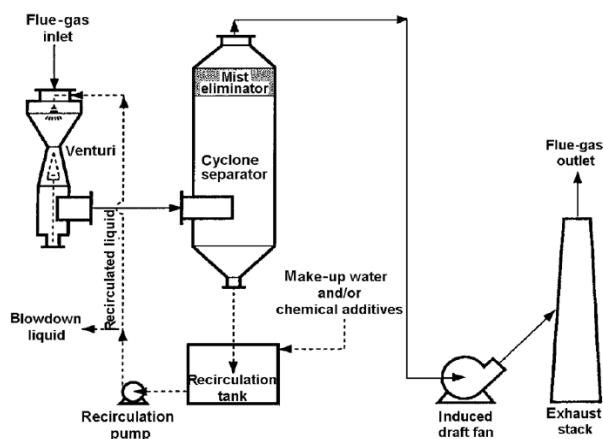


Figura 8 - Diagrama típico de um *scrubber* do tipo Venturi adaptado de Lecomte et al., 2017

Para combustíveis com imenso conteúdo em cinza este método não será adequado (Lecomte et al., 2017). Na Figura 9 tem-se o esquema de um *moving-bed scrubber*.

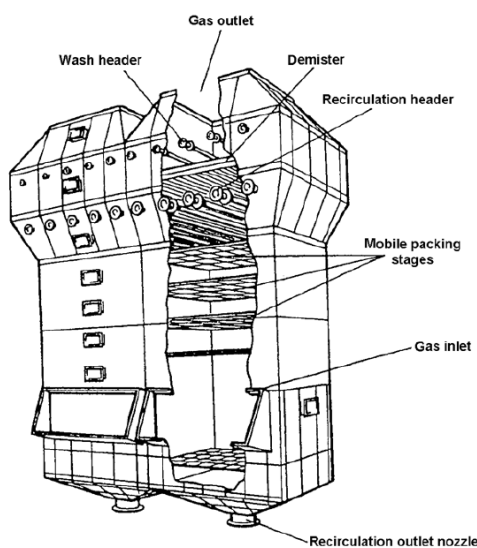


Figura 9 - Esquema de um *moving-bed scrubber* adaptado de Lecomte et al., 2017

Um dos mais simples tipos de *Wet scrubbers* é do tipo coluna de enchimento, com a sua fácil adaptação às condições de operação e fácil *design*. A coluna é dividida em várias seções e contém um material de enchimento, que pode consistir em pequenos elementos cilíndricos. Estes pequenos elementos podem medir entre 10 e 50 mm e são feitos de um dos seguintes materiais: cerâmica, plástico, vidro ou vários metais. Podem estar empilhados na coluna de forma ordeira ou aleatoriamente. O líquido entra na coluna pelo topo e sai pela base, enquanto que o gás flui no sentido contrário.

Quando se projeta um sistema deste tipo tem de se ter em atenção a distribuição do líquido por todo o enchimento para que haja uma completa irrigação da superfície do enchimento, para evitar zonas mortas e recirculação do caudal de líquido, para se obter uma baixa queda de pressão (Brauer & Varma, 1981).

### 2.3.2.2 Redução catalítica seletiva (SCR)

A utilização de  $\text{NH}_3$  ou ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) para reagir com  $\text{NO}_x$  no reator SCR tem como finalidade formar  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A redução ocorre num catalisador, normalmente entre os 300-400°C, mas a gama de temperaturas pode ser expandida dependendo do catalisador (Moroñ & Rybak, 2015). A Figura 10 apresenta um esquema de um sistema SCR.

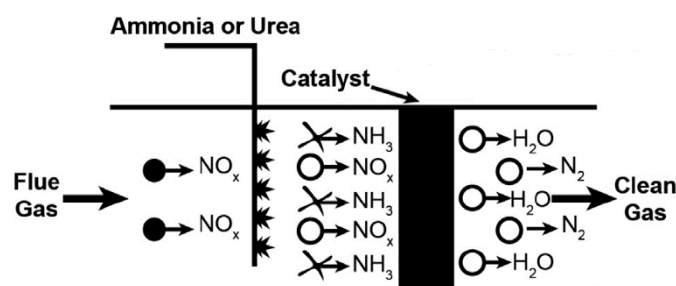
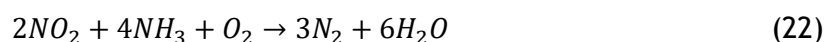
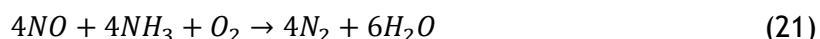


Figura 10 - Representação esquemática de um sistema SCR adaptado de Miller, 2015

Injeta-se  $\text{NH}_3$  no gás de combustão a montante do catalisador e a reação ocorre na superfície do catalisador. Geralmente, a eficiência de remoção de  $\text{NO}_x$  encontra-se entre 80 a 90 % ou mesmo superior. As principais reações químicas são demonstradas nas equações 21 e 22 (EPA, 1997).



Na maior parte das caldeiras o catalisador está instalado num reator separado, a jusante da caldeira e antes do pré-aquecedor de ar. Em condições de carga baixa, um *bypass* economizador é utilizado para assegurar uma temperatura adequada dos gases de combustão na entrada do reator SCR. Caso a unidade tenha também instalado um precipitador eletrostático (ESP), o reator SCR fica instalado depois do ESP e antes do pré-aquecedor de ar. Uma rede de injeção de amoníaco é colocada a montante do catalisador SCR e à medida que o gás de combustão com amoníaco passa pelo catalisador (que pode ser favo de colmeia de cerâmica, placas metálicas paralelas com

camadas ou ondulado). O catalisador providencia os sítios ativos (tipicamente de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) ou dióxido de titânio ( $TiO_2$ )) onde as reações de redução de  $NH_3$  e  $NO_x$  ocorrem. Esta tecnologia apresenta duas vantagens em relação à SNCR: menor concentração de  $NO_x$  à saída e reduzido  $NH_3$ -slip. A razão molar de  $NH_3$  para  $NO_x$  tem um grande impacto na performance do SCR. Este parâmetro torna-se ainda mais crítico quando se pretendem grandes eficiências na remoção de  $NO_x$ . Caso uma apropriada distribuição deste parâmetro não seja exequível, poderá ser necessária a implementação de mais catalisadores. A velocidade dos gases e a distribuição da temperatura espacial são parâmetros também importantes, embora não tão críticos. A desativação do catalisador ocorre devido à existência de impurezas no caudal do gás e que poderão levar ao envenenamento do catalisador ou criar “pontos cegos”. Portanto, planos de manutenção do catalisador devem ser utilizados em instalações SCR para minimizar os custos (Cofala & Syri, 1998; DOE, 1994; Miller, 2015; Normann et al., 2009).

As 3 configurações básicas para integrar o reator SCR na unidade para tratamento do gás de combustão são: *high-dust*, *low-dust* e *tail-end*.

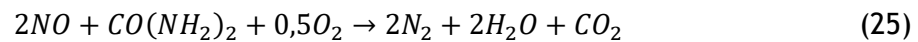
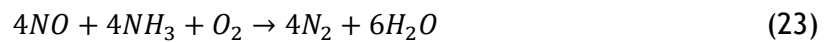
Na disposição *high-dust* (a mais comumente utilizada) não se dá o reaquecimento do gás de combustão pois o catalisador já se encontra a altas temperaturas. Aqui o tempo de vida útil do catalisador já foi aprimorado, bem como a resistência a abrasão. No entanto, o seu uso traz dois inconvenientes: a existência de cinzas no ar de combustão e poluentes do catalisador, que resultam na desativação do catalisador, seguida de uma redução na eficiência da remoção de  $NO_x$ . Por outro lado, este tipo de disposição é bastante versátil para as diferentes unidades existentes no mercado (Lecomte et al., 2017).

Na disposição *low-dust*, consegue-se evitar as desvantagens da *high-dust*. Através do reduzido stress mecânico no catalisador, consegue-se prolongar a vida deste. Contudo, a falta de aquecimento suplementar compromete este processo, sendo necessário a implementação de precipitadores de poeiras a altas temperaturas. Deste modo, a configuração em questão não é economicamente viável para unidades já em operação. Outra desvantagem é a presença e deposição de bissulfato de alumínio no aquecedor de ar (Lecomte et al., 2017).

A *tail-end* é uma variante favorável às unidades já existentes, devido à reduzida exposição à abrasão, corrosão e desativação do catalisador. Porém, o gás de combustão necessita ser aquecido por queimadores adicionais que utilizam gás natural para atingir a temperatura ótima do catalisador (Lecomte et al., 2017).

### 2.3.2.3 Redução não-catalítica seletiva (SNCR)

A SNCR é uma medida em que se injeta, tal como na SCR,  $\text{NH}_3$  ou  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . O local difere, sendo aqui na fornalha, acima da zona de combustão. Depois de injetado o catalisador, este reagirá com  $\text{NO}_x$  resultando em  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Geralmente as reações da SNCR são efetuadas na gama de temperaturas 980 - 1150 °C e as equações 23, 24 e 25 explicitam o processo (Richards, 2000).



Uma parte da amoníaco pode reduzir ou oxidar  $\text{NO}_x$ , outra parte pode não reagir. Este amoníaco que não reagiu é designada “ $\text{NH}_3$ -slip”. Uma temperatura inadequada dos gases de combustão e/ou tempo de reação inadequado para a cinética de SNCR e a mistura de reagente com o gás de combustão podem contribuir para um aumento deste  $\text{NH}_3$ -slip. É necessário controlar incessantemente o *slip*, adequando as especificações, designs e operações num sistema SNCR. Outro problema desta tecnologia é a quantidade de reagente que terá de ser utilizado teoricamente em comparação com o que terá de ser utilizado na prática. Como a altas temperaturas a oxidação do reagente para formar  $\text{NO}_x$  torna-se mais significativa, não existe uma relação individual entre o reagente injetado e o  $\text{NO}_x$  reduzido. Preferencialmente deve injetar-se reagente na forma aquosa ao invés de no estado gasoso, já que o nível de penetração das gotículas é bastante superior. A carga da caldeira pode impactar a performance de uma aplicação de SNCR devido a dois parâmetros chave: temperatura do gás de combustão e tempo de residência do gás na fornalha. Devido a isto, duas medidas são incluídas no design de um sistema SNCR: sistema de injeção em vários níveis e capacidade de mudar a quantidade de reagente que é injetado (Cofala & Syri, 1998; Miller, 2015; Normann et al., 2009; Srivastava et al., 2005).

### 2.3.2.4 Sistema híbrido (SNCR/SCR)

De forma a tentar utilizar o melhor das duas tecnologias, foi criado o sistema híbrido SNCR/SCR. Numa instalação SNCR existe um elevado custo de reagente, enquanto numa SCR há necessidade de elevado capital inicial. Assim, este sistema tenta equilibrar os custos ao longo do ciclo de vida para um nível específico de redução de  $\text{NO}_x$ , melhorando a utilização de reagente e aumentando a redução geral de  $\text{NO}_x$ . No entanto, esta tecnologia tem pouca experiência em instalações reais. Neste tipo de sistema, a SNCR opera a mais baixas temperaturas do que a SNCR convencional,

resultando numa maior redução de  $\text{NO}_x$ , mas, ao mesmo tempo, aumentando o  $\text{NH}_3$ -*slip*. O amoníaco residual vai por sua vez alimentar um reator SCR, que o removerá e aumentará redução de  $\text{NO}_x$  (Cofala & Syri, 1998; Miller, 2015).

#### **2.3.2.5 Processo de feixe de elétrões (*E-beam*)**

Com semelhanças ao plasma não-térmico, o *E-beam* (em inglês, *electron beam process*) é capaz de remover simultaneamente  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  e envolve a refrigeração do gás de combustão, injeção de  $\text{NH}_3$ , seguida de irradiação por elétrões com imensa energia. Este processo coloca-se depois do ESP. O primeiro componente é o refrigerador pulverizador onde se arrefece o gás de combustão até 60 - 66 °C, e a  $\text{NH}_3$  gasosa é injetada no gás de combustão antes ou depois deste refrigerador. A câmara onde se dá a irradiação é o principal componente, enquanto a água vai sendo adicionada para mitigar a elevação da temperatura. Esta irradiação origina radicais hidróxido e átomos de oxigénio que oxidarão o  $\text{SO}_2$  e os  $\text{NO}_x$ . Estas espécies oxidadas misturam-se com água para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , e são de seguida neutralizadas por  $\text{NH}_3$ . Outros produtos que resultam deste processo são  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e sulfato-nitrato de amoníaco, sendo recolhidas a jusante da câmara por um ESP ou um filtro de mangas, e depois podem ser utilizadas para fabricar fertilizantes (EPA, 2005; Srivastava et al., 2005).

#### **2.3.2.6 ROFA-ROTAMIX**

Na tentativa de inovar a introdução de ar por fases, o processo ROFA-ROTAMIX entra no mercado. Este corresponde a dois processos, ROFA e ROTAMIX, mas funcionam como um só. Primeiramente, o sistema ROFA introduz bocais de ar assimétricos ao longo da caldeira para fomentar turbulência que resultará numa melhor mistura do gás de combustão. Este sistema utiliza 20 - 40 % do total de caudal que entrará na caldeira e utiliza uma ventoinha de apoio para garantir a pressão adequada e penetração de ar em todos os pontos da unidade. De seguida, o sistema ROTAMIX injeta vários químicos ou combustível adicional para haver remoção de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e alguns metais pesados. Para além dos bocais, são colocadas lanças na unidade para injetar os químicos (EPA, 2005).

#### **2.3.2.7 $\text{SNO}_x$**

Desenvolvida em meados dos anos 90 do século XX, os principais componentes de um sistema  $\text{SNO}_x$  são: um filtro de mangas, um permutador de calor gás-a-gás, um catalisador reservatório SCR, um reator reservatório  $\text{SO}_2$  (constituído por um queimador e um catalisador para oxidar  $\text{SO}_2$  em trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ )) e um condensador com forma tubular e feito de vidro. Este processo envolve a remoção de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e partículas do gás de combustão (que sai da caldeira por um filtro de mangas

altamente eficiente para minimizar a frequência de limpeza do catalisador de  $H_2SO_4$  localizado a jusante, no conversor de  $SO_2$ . O gás resultante, que não contém cinzas, é reaquecido até 385 - 400 °C, num permutador de calor, e aí  $NO_x$  é convertido a  $N_2$  e  $H_2O_{(g)}$ . O  $SO_2$  é oxidado a  $SO_3$  no segundo conversor catalítico e, de seguida, o gás passa por um condensador com tubagens de vidro que permitirá ao  $SO_3$  ser hidrolisado em  $H_2SO_4$  concentrado. Devido ao posicionamento do catalisador de  $NO_x$  que precede o catalisador de  $SO_2$ , toda a  $NH_3$  que não reagir (*NH<sub>3</sub>-slip*) é oxidada, neste último catalisador, em  $N_2$  e vapor de água. Este sistema pode apresentar reduções acima de 90 % para  $NO_x$ , mas o custo-benefício tem sido posto em causa quando comparado com outras tecnologias (DOE, 1994; EPA, 2005; Srivastava et al., 2005).

#### **2.3.2.8 $SO_x$ - $NO_x$ -Rox-Box (SNRB)**

Um processo semelhante ao anteriormente descrito é o SNRB em que se tenta remover  $SO_2$ ,  $NO_x$  e partículas numa só unidade - um filtro de mangas a alta temperatura. Opera a cerca de 425-455 °C e é colocado antes do aquecedor de ar. Remove-se  $SO_2$  utilizando um adsorvente à base de cálcio ou sódio e injeta-se a montante do filtro de mangas. Para a remoção de  $NO_x$ , procede-se à injeção de amoníaco para seletivamente reduzi-lo na presença de um catalisador SCR colocado no filtro de mangas. Por último, as partículas são removidas pelo mesmo filtro sendo esta a sua função principal. Encontrando-se ainda em fase piloto, existem algumas incertezas associadas com o potencial de controlo das emissões, bem como com os custos associados. No entanto, pode apresentar até 90 % na eficiência de remoção de  $NO_x$  (EPA, 2005; Srivastava et al., 2005).

#### **2.3.2.9 THERMALONO<sub>x</sub> e FLU-ACE**

Tal como o ROFA-ROTAMIX, o processo THERMALONO<sub>x</sub> e FLU-ACE está dividido em dois passos. O primeiro passo é a reação química em fase gasosa na qual o NO é convertido em  $NO_2$ . Realiza-se injeção líquida direta de fósforo branco ( $P_4$ ) no gás de combustão que causa a libertação de ozono, que por sua vez fará a reação descrita anteriormente. Esta conversão ocorre num reator que pode ser colocado a montante de *Wet scrubbers*. No segundo passo, o  $NO_2$  é removido no *scrubber* reativo condensador “FLU-ACE” ou num processo de dessulfurização húmida do gás de combustão, como um gás solúvel em água. Os produtos do processo THERMALONO<sub>x</sub> são azoto não-tóxico e compostos de fosfato que podem ser utilizados para fabricar fertilizantes ou aditivos de comida para animais (EPA, 2005; Srivastava et al., 2005).



### 2.3.2.10 Activated coke

Materiais à base de carbono, como *activated coke*, são conhecidos pela sua grande área superficial e são considerados como bons adsorventes de  $\text{NO}_x$  e outros poluentes, e quando combinados com metais de transição funcionam como catalisadores para a redução de NO por CO. Possuem uma elevada força mecânica contra abrasão ou esmagamento (Cheng et al., 2016). Este processo envolve três passos: adsorção, dessorção e recolha de produtos. No primeiro passo, adsorção, o gás de combustão passa por um leito de *activated coke* que se move lentamente em direção a um reator adsorvente com 2 fases. Na primeira fase remove-se o  $\text{SO}_2$  onde o *coke* forma  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . O adsorvente também irá funcionar como um controlador de partículas. Na segunda fase, o *activated coke* atua como um catalisador na decomposição de  $\text{NO}_x$  em água e azoto, após a injeção de amoníaco no leito de *activated coke*. Assim que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entra em contacto com o *coke*, a capacidade de adsorver deste último decresce. Para regenerá-lo, utiliza-se um *desorber*. Aqui o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou o  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  são decompostos em  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , a uma temperatura acima de  $350^\circ\text{C}$ . Uma vez arrefecido, o *activated coke* passa por uma placa vibradora para eliminar as partículas finas e voltar a ser utilizado no reator adsorvente (EPA, 2005; Srivastava et al., 2005).

### 2.3.2.11 Oxidação electro-catalítica (ECO)

O processo ECO (em inglês, *electro-catalytic oxidation*) trata o gás de combustão em três passos para conseguir uma remoção de vários poluentes. Primeiro, a maioria das cinzas no caudal são removidas com recurso a um ESP convencional. Após o ESP, um reator do tipo “*barrier discharge*” oxida os poluentes gasosos para estados de oxidação mais elevados (p. ex. NO forma  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{SO}_2$  converte-se em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Esta oxidação é o fator chave do processo. Atinge-se a oxidação através da produção de plasma ou “*discharge*” não-térmico. De seguida um ESP do tipo *wet* captura estes produtos e também matéria particulada fina. O efluente líquido do *wet* ESP poderá ser tratado para retirar as cinzas e ser depois conduzido até um sistema que produza  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e nítrico concentrados para venda (como fertilizantes). Este sistema é desenhado para ser adaptado e colocado em volta do ESP. Caso não haja espaço para colocar o sistema, poder-se-ão colocar alguns componentes mais a jusante do ESP (EPA, 2005; Srivastava et al., 2005).

### 2.3.2.12 Catálise plasmática

A catálise plasmática, na qual um material com propriedades catalíticas é colocado dentro ou próximo de uma descarga de gás ou plasma, com o objetivo de conseguir uma melhoria na performance do processamento de plasma nos fluxos de gases, tem vindo a ser objeto de estudo há pelo menos um século. Um reator do tipo *pulsed corona*

*discharge* (PCDR) é um reator não-térmico de plasma caracterizado pelas baixas temperaturas dos gases e alta temperaturas dos elétrons, conseguido pela produção de elétrons com muita energia no gás, mantendo a temperatura da combustão baixa e constante (G. B. Zhao et al., 2005). Este reator utiliza uma descarga elétrica com uma tensão bastante elevada e de curta duração, entre eletrodos não uniformes para produzir serpentinas através do crescimento de avalanches formadas por eventos de ionização de colisão de elétrons no gás. Este tipo de catálise tenta combinar os efeitos benéficos do plasma com a possível seletividade aprimorada do catalisador. O estado do plasma pode providenciar espécies com alta energia que ajuda os reagentes a chegar à sua energia de dissociação ou energia de ativação. De seguida, o catalisador ajuda na síntese do produto com foco na reação devido à sua seletividade. O plasma pode também melhorar a superfície do catalisador ao remover impurezas, melhorando assim a dispersão da fase ativa na superfície e reduzindo o *coking* (Suárez-Ruiz et al., 2019). Plasma é um gás ionizado que contém uma quantidade igual de número de iões positivos e negativos. Dá-se a transferência da pouca energia cinética entre os elétrons na luz e as espécies pesadas atômica e molecularmente. Então, uma descarga não-térmica cria espécies reativas e excitadas que podiam apenas ser produzidas num sistema de equilíbrio como um *arc* ou chama a bem altas temperaturas. Assim, o NO é rapidamente convertido a um gás benigno ( $O_2$  ou  $N_2$ ) por mecanismos de redução que envolvem radicais azoto, havendo também uma pequena formação de outro produto -  $N_2O$  a cerca de 1 a 2% da concentração inicial de NO. Na prática, nos gases de combustão existem grandes quantidades de gases como  $O_2$ , dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e  $H_2O$  e esta presença afeta a descarga elétrica devido ao processo de fixação de elétrons, tornando a análise à reação bem mais complexa (Whitehead, 2019).

### 2.3.2.13 DESONOX

O processo DESONOX foi desenvolvido como um método simples de tratamento dos gases de combustão, em que o produto final é  $H_2SO_4$ . Tem como principais objetivos a remoção de  $SO_2$  e  $NO_x$  e utilizar o  $SO_2$  para produzir  $H_2SO_4$  que possa ser utilizado posteriormente na indústria. Esta medida divide-se na DENOX (que removerá  $NO_x$ ) e na DESOX (que removerá  $SO_2$ )

A primeira etapa (DENOX) forma uma atmosfera redutora pelo uso de catalisadores para oxidar  $NO_x$  em  $H_2O$  e  $N_2$ . A temperatura dos gases de combustão depois de passarem o ESP e o permutador de calor é de cerca de  $160^\circ C$ . Sendo uma temperatura não ideal para o bom funcionamento dos catalisadores, é necessário que um recuperador de calor eleve a temperatura até  $450^\circ C$ . Após o aquecimento,  $NH_3$  mistura-se com estes gases e de seguida são encaminhados para o catalisador. O grau

de conversão de NO<sub>x</sub> varia entre 85-98% mas depende principalmente da temperatura dos gases de combustão.

Na segunda etapa da conversão catalítica (DESOX), após os gases de combustão passarem pelo primeiro leito, ainda contêm 8% de teor de O<sub>2</sub>. Logo, o SO<sub>2</sub> pode ser oxidado em SO<sub>3</sub> na presença de um catalisador e com as temperaturas a rondarem também os 450°C. Sendo SO<sub>3</sub> muito mais solúvel em água, combina-se com o vapor de água presente na atmosfera do processo e forma H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Este ácido depois é retirado no estado líquido do permutador de calor e é guardado num *settler* (Ahsan, 2011; Ohlms, 1993).

#### **2.3.1.14 Redução catalítica não-seletiva (NSCR)**

Neste tipo de sistemas, com a presença de um catalisador, os NO<sub>x</sub> são reduzidos por monóxido de carbono, que está presente no gás de combustão, formando azoto molecular e CO<sub>2</sub>. Pode-se referir a estes sistemas como sistemas de catalisadores do tipo “3-way”, já que se dá a simultânea conversão de NO<sub>x</sub>, carbono não processado e monóxido de carbono. Para operar corretamente, o rácio de ar/combustível terá de favorecer o lado do combustível, ou seja, uma maior quantidade de combustível que o calculado terá de ser utilizado. Estes sistemas regem-se pela equação 26.



O catalisador utilizado para promover esta reação consiste numa mistura de platina e ródio sendo preferível que a estrutura seja do tipo favo de colmeia para ter em conta a queda de pressão e o design do reator. A gama de temperaturas ótima para a operação do catalisador é entre 425 e 650 °C. Ao utilizarem-se aditivos para o combustível, pode ocorrer um envenenamento do catalisador (Ahsan, 2011; EPA, 1991; Schneider & Grant, 1982; Wang et al., 2005).

## **2.4 Redução de emissões de NO<sub>x</sub> em caldeiras a biomassa - Estado da Arte**

Realizou-se uma revisão bibliográfica para identificar estudos originais e atualizados sobre tecnologias de remoção de NO<sub>x</sub> que possam ser aplicadas em caldeiras de biomassa. Efetuou-se a pesquisa bibliográfica através da base de dados *Science Direct*, utilizando os seguintes termos, “NO<sub>x</sub> control biomass boilers”, “NO<sub>x</sub> Emissions in biomass boilers”, “NO<sub>x</sub> Control technologies”, “Biomass boiler”.

Da pesquisa inicial reuniram-se 402 artigos, publicados nos últimos 20 anos, relacionados com os termos referidos anteriormente. Exatamente 358 foram excluídos por não serem relevantes após a leitura do título e/ou do *abstract*. Dos restantes 44 estudos, excluíram-se todos os que não cumpriam os seguintes critérios de inclusão: i) estudos focados em medidas de controlo das emissões de NO<sub>x</sub>; ii) estudos que incidiam em caldeiras; iii) estudos cujas caldeiras tinham pequena ou média potência nominal; iv) estudos onde o combustível utilizado era, exclusivamente, biomassa; e v) estudos publicados desde 2010. Após a aplicação destes critérios, obteve-se um total de 7 artigos.

A Tabela 5 resume as principais características dos artigos analisados ao indicar: a identificação, a localização, o objetivo, o método de remoção de NO<sub>x</sub>, o tipo de biomassa, a potência da caldeira as observações, a escala e os poluentes adicionais estudados.

No que diz respeito à cronologia bibliográfica, repara-se na grande incidência de artigos no período entre 2015 e 2017. Os estudos que existem são relativamente recentes e pode-se explicar por existir uma maior preocupação na redução das emissões de poluentes atmosféricos como é o caso do NO<sub>x</sub>.

Os artigos em revisão foram realizados na Europa (sendo que nenhum incidiu em Portugal) e na China, essencialmente, devido às legislações cada vez mais restritivas no que diz respeito às emissões de NO<sub>x</sub>.

Quanto aos objetivos que cada estudo estabelece, Chen et al. (2015) investigam os poluentes formados de uma caldeira a biomassa com e sem recirculação dos gases de combustão, enquanto que Collazo et al. (2012) comparam a simulação da combustão de *pellets* numa caldeira com dados experimentais. Para caracterizar o processo de combustão de biomassa, Caposciutti et al. (2018) estudaram os dados da temperatura e emissões de poluentes bem como o caudal de alimentação de ar e Ntendakumana et al. (2017) investigam a influência dos diferentes parâmetros que afetam o funcionamento da caldeira, a eficiência térmica e a emissão de poluentes. Por outro lado, Li et al. (2019) comparam a *performance* em duas caldeiras utilizando dois métodos de remoção de NO<sub>x</sub> e Kraszkievicz et al. (2015) recorreram a vários tipos de biomassa variando o caudal de ar à entrada na caldeira. Por último, Sartor et al. (2014) desenvolveram uma modelo de previsão das emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> duma caldeira a biomassa de tamanho médio.

Dos estudos analisados, todos os métodos de remoção de  $\text{NO}_x$  utilizados foram medidas primárias, evidenciando uma falta de incidência de estudos que utilizem medidas secundárias no caso e período considerados. A medida mais utilizada foi, no entanto, ar em excesso, nos estudos de Caposciutti et al. (2018), Collazo et al. (2012), Ntendakumana et al. (2017) e Sartor et al. (2014). A recirculação de gases de combustão foi também utilizada em dois estudos, conjuntamente com ar em excesso no caso de Sartor et al. (2014). Por outro lado, a variedade das medidas primárias utilizadas nestes estudos foi bastante reduzida.

Quanto à potência das caldeiras onde os estudos foram realizados, tem-se apenas dois estudos que utilizaram caldeiras com potência superior a 1 MW.

Relativamente à escala de aplicação, existe um igual número de estudos à escala industrial, piloto e simulação e industrial. Assim, são necessários mais estudos em aplicações industriais.

Estes artigos dão uma importância extra às emissões de poluentes, que não apenas  $\text{NO}_x$ , com uma monitorização das concentrações de CO (em todos os estudos),  $\text{CO}_2$  (em três estudos),  $\text{SO}_2$  (em dois estudos) e partículas (num só estudo).

É importante referir que a maioria dos estudos não reportou as eficiências de redução de  $\text{NO}_x$ , daí não ser possível fazer um comentário quanto a este tópico.

Tabela 5 - Principais características dos artigos analisados

Identificação	Localização	Objetivo	Método de remoção de NO <sub>x</sub>	Tipo de biomassa	Potência da caldeira	Observações	Escala	Poluentes adicionais estudados
(Li et al., 2019)	China	Estudar o efeito de aumento da temperatura de combustão e introdução de ar por fases nas emissões de NO <sub>x</sub> em 2 caldeiras a biomassa (pequena e média escala)	Aumento da temperatura de combustão e introdução de ar por fases (primário)	<i>Pellets</i>	Pequena escala - 210 kW  Média escala - 1.4 MW	Para valores médios de operação das taxas de ar em excesso e de caudal de ar à entrada, verificaram-se as concentrações mais baixas de NO <sub>x</sub>	Industrial	CO e SO <sub>2</sub>
(Caposciutti et al., 2018)	Itália	Compreender a influência do ar em excesso e deslocamento de ar nas emissões e temperatura nas fases iniciais e finais da combustão	Ar em excesso (primário)	Cavacos de choupo	140 kW	Com o aumento do ar em excesso vê-se uma diminuição das emissões de NO <sub>x</sub> devido ao efeito da diluição	Industrial	CO e CO <sub>2</sub>

Tabela 5 (continuação) - Principais características dos artigos analisados

Identificação	Localização	Objetivo	Método de remoção de NO <sub>x</sub>	Identificação da biomassa	Potência da caldeira	Observações	Tipo de estudo	Poluentes adicionais estudados
(Ngendakumana et al., 2017)	Bélgica	Apurar a influência do ar em excesso, temperatura da água de retorno, a frequência de ciclo do queimador e a potência de saída, visando a eficiência térmica e as emissões de poluentes	Ar em excesso (primário)	<i>Pellets</i> de madeira	7.8 kW	Verifica-se a menor concentração de NO <sub>x</sub> com o valor mais elevado de condensação e o valor mais baixo de ar em excesso	Piloto	CO e CO <sub>2</sub>
(Kraszkiewicz et al., 2015)	Polónia	Analisar os gases de combustão para a presença de NO, CO e SO <sub>2</sub> na combustão de vários tipos de pellets a baixa temperatura	Variação do caudal de ar (primário)	<i>Pellets</i> de serrim de bétula, palha de colza e " <i>oil cake</i> "	10 kW	O aumento do fluxo de ar que entra na caldeira, provoca um aumento na concentração de NO <sub>x</sub> para a palha de colza e " <i>oil cake</i> ", enquanto que para o serrim de bétula provoca uma diminuição acentuada	Piloto	CO e SO <sub>2</sub>

Tabela 5 (continuação) - Principais características dos artigos analisados

Identificação	Localização	Objetivo	Método de remoção de NO <sub>x</sub>	Identificação da biomassa	Potência da caldeira	Observações	Tipo de estudo	Poluentes adicionais estudados
(Sartor et al., 2014)	Bélgica	Prever as emissões de NO <sub>x</sub> e SO <sub>x</sub> numa caldeira a biomassa de tamanho médio para aumentar a eficiência de uma central elétrica	Diminuição do ar em excesso e recirculação de gases de combustão (primário)	<i>Pellets</i>	12 MW	Comparam-se as simulações numa caldeira a biomassa vs uma caldeira a gás	Simulação	CO
(Chen et al., 2015)	China	Com a ajuda de sistemas de modelação, investigar os efeitos da recirculação dos gases de combustão nas emissões de poluentes	Recirculação dos gases de combustão (primário)	Cavacos de madeira	500 kW	Verificou-se um elevado aumento das concentrações de CO, enquanto as concentrações de NO <sub>x</sub> decresceram ligeiramente e a das partículas reduziu em mais de metade	Simulação e industrial	CO e Partículas
(Collazo et al., 2012)	Espanha	Estudar o comportamento da mistura de ar e combustível através de um modelo CFD ( <i>computational fluid dynamics</i> )	Ar em excesso (primário)	<i>Pellets</i>	18 kW	Com uma taxa em excesso de ar/combustível de 2.25 atingiu-se a menor concentração de NO <sub>x</sub>	Simulação e industrial	CO e CO <sub>2</sub>



### 3. Caso de estudo - IKEA Industry Portugal S.A.

#### 3.1 Descrição da empresa

A empresa IKEA nasceu das mãos de Ingvar Kamprad em 1943, tendo juntado as iniciais do seu nome com as iniciais do local onde cresceu para criar o nome da companhia. Desde 1982 que o Grupo IKEA é gerido por uma fundação nos Países Baixos, a Stichting INGKA Foundation. Em 1991, o Grupo IKEA decidiu criar a Swedwood com o único objetivo de manter o contínuo abastecimento de mobiliário devido à elevada procura por parte dos seus consumidores.

A IKEA Industry Portugal S.A. é uma empresa produtora de mobiliário e componentes para o grupo IKEA, sendo o seu material principal madeira e a sua principal atividade o fabrico de mobiliário de madeira. Localiza-se em Penamajor, no concelho de Paços de Ferreira, distrito do Porto, e ocupa uma área aproximada de 212 000 m<sup>2</sup>, empregando cerca de 1 500 trabalhadores. Desde o início da operação, em finais de junho de 2007, até meados de 2013 operava sob o nome Swedwood, tendo depois mudado para o atual nome. Esta mudança de nome deveu-se à fusão da Swedwood, Swedspan e IKEA Industry & Development, a nível global. A IKEA Industry Portugal S.A. está dividida em duas fábricas: a Pigment Furniture Factory (PFF) que utiliza *Medium Density Fibreboard* (MDF) e a Board on Frame (BOF) que utiliza *High Density Fibreboard* (HDF).

Atualmente o processo produtivo da IKEA Industry Portugal S.A. é praticamente todo automatizado, sendo o trabalho manual mais intensivo na secção de montagem das molduras e no embalamento das peças no final da linha de produção, e caracteriza-se em 7 fases conforme esquematizado na Figura 11.

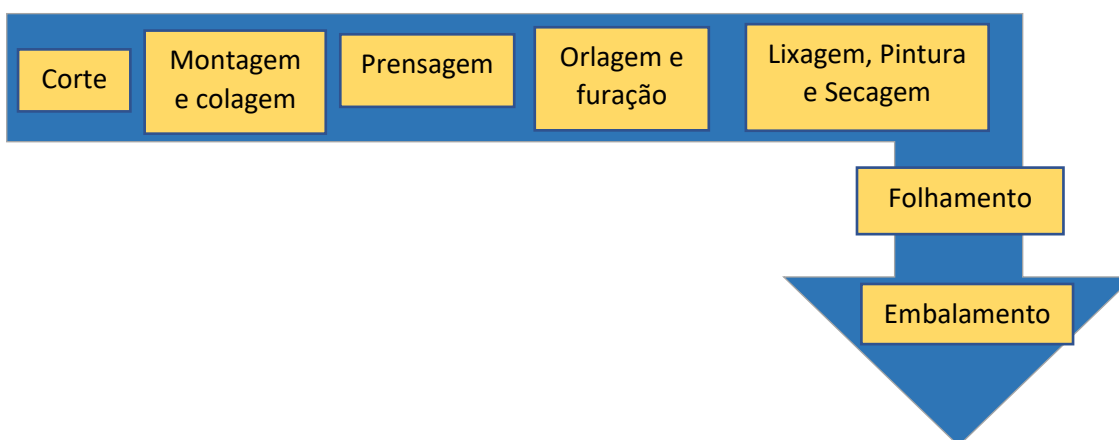
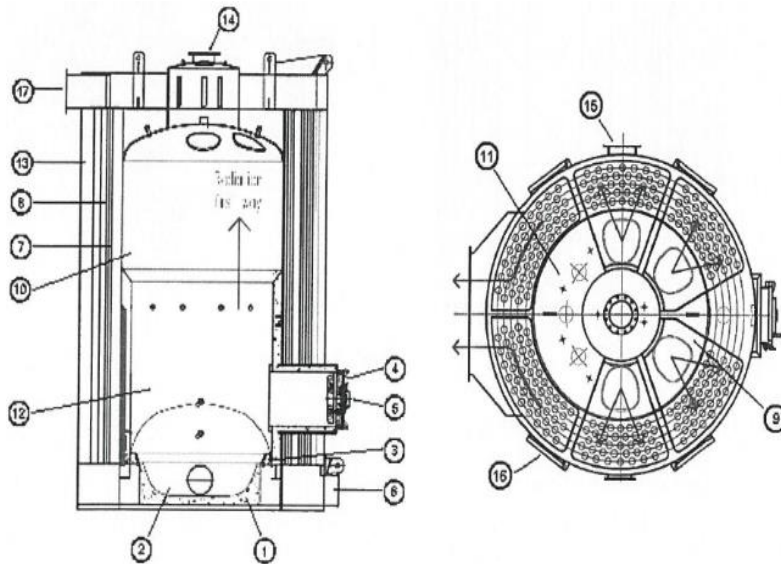


Figura 11 - Esquema do processo de fabrico da IKEA Industry Portugal S.A.

### **3.2 Descrição da caldeira e emissões de NO<sub>x</sub> a controlar**

A atual caldeira presente nas instalações da IKEA Industry Portugal S.A. foi fabricada pela VENTIL-Engenharia do Ambiente, Lda, é o modelo CVT 4000S e está em funcionamento desde agosto de 2016. Esta veio substituir uma caldeira de menor capacidade (cerca de 2 MW) e as suas principais funções são climatização dos edifícios, fornecer água quente para o sistema produtivo (limpeza de máquinas da cola e aquecimento indireto) e aquecimento da água da cantina e balneários. A sua pressão de operação estará na ordem dos 2,7 bar, com temperatura de operação a rondar 109°C e volume interno de 9,5 m<sup>3</sup>. Esta caldeira é utilizada para combustíveis sólidos e recuperação de energia e foi desenhada especialmente para queimar biomassa. Entre os diversos resíduos produzidos pela IKEA Industry Portugal S.A., aqueles que interessam para o estudo deste documento são os resíduos de serrim, tais como aparas, fitas de aplainamento, madeira, aglomerados e serraduras. Existem 2 origens principais deste serrim: da trituração de peças de mobiliário em madeira que são rejeitados pelo controlo de qualidade por possuírem pequenos defeitos e da seção de corte da madeira onde se inicia o processo produtivo. Os resíduos da trituração de peças são encaminhados para um dos dois silos verticais (com capacidade de 370 m<sup>3</sup> cada) onde é armazenado temporariamente. De seguida, é encaminhado, com o código de valorização R13, para um operador de gestão de resíduos devidamente licenciado. O resíduo que provém da seção de corte, considerado puro pois não esteve em contacto com colas no processo de fabrico das peças de mobiliário, é encaminhado para o segundo silo onde também é armazenado, sendo queimado posteriormente na caldeira. As Figuras 12, 13 e 14 mostram, respetivamente, a caldeira de 4,6 MW, o esquema da caldeira de 4,6 MW e o mapa do site da IKEA Industry Portugal S.A. incluindo o local onde a caldeira está situada.

Para se garantir uma redução de NO<sub>x</sub> eficaz assumiu-se um valor de eficiência mínima de redução de NO<sub>x</sub> de 60 %.



- 1- Fornalha revestida a betão refratário
- 2- Gamela de combustão em refratário com uma abertura para alimentação automática de combustíveis sólidos de fina granulometria através de um sem-fim
- 3- Grelha de combustão feita de ferro fundido com entrada de ar primário
- 4- Porta principal
- 5- Óculo de inspeção
- 6- Oito portas inferiores para limpeza das cinzas
- 7- Circuito de circulação de água
- 8- Circuito de circulação de gás de combustão
- 9- Câmara superior para expansão e inversão do sentido dos gases
- 10- Câmara inferior para expansão e inversão do sentido dos gases
- 11- Três tampas no topo da caldeira para limpeza dos tubos de fumo
- 12- Câmara isolada em lã de rocha de 100 mm de espessura
- 13- Chapa pintada que reveste a câmara isolada
- 14- Saída de água quente
- 15- Retorno da entrada de água
- 16- Entradas de ar primário com válvulas de controlo de fluxo
- 17- Saída de fumos

Figura 12 - Esquema da caldeira. Fonte: IKEA Industry Portugal S.A.



Figura 14 - Caldeira a biomassa de 4,6 MW

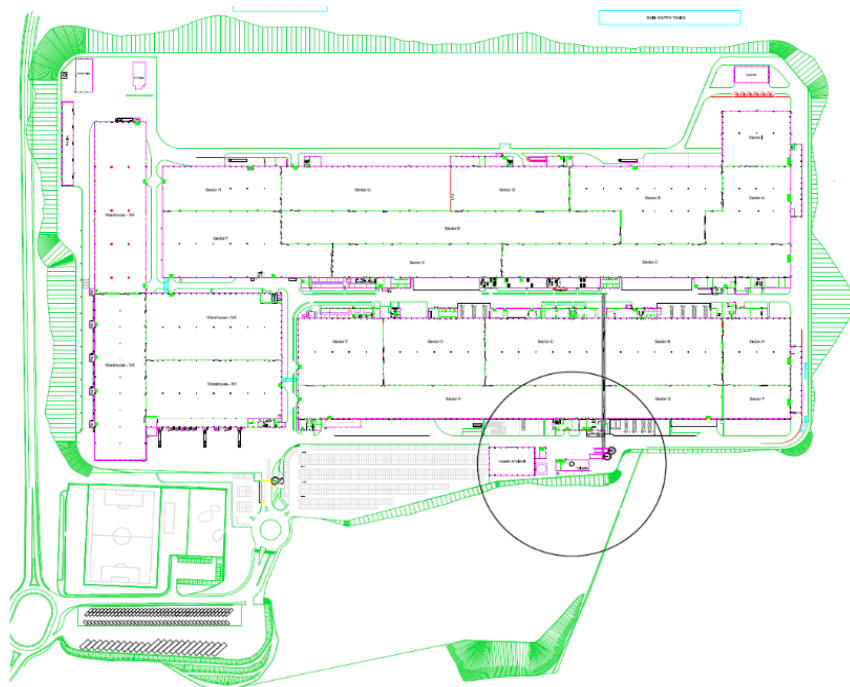


Figura 13 - Mapa do site com o círculo a indicar o local da caldeira fonte: IKEA Industry Portugal S.A.

## 4. Análise custo-benefício às soluções disponíveis

Existem vários fatores a considerar na escolha da melhor medida de controlo das emissões. Duma perspetiva ambiental, a melhor opção é aquela que minimize os níveis totais de emissões do poluente considerado. Contudo, utilizar a medida de controlo de poluição mais efetiva não é sempre viável devido a impactos económicos, energéticos ou técnicos que possam surgir. Daí, utiliza-se um processo para determinar a medida mais indicada para cada aplicação específica. É um método bastante rápido e simples e pode-se repetir para todo o tipo de poluentes e fontes a considerar (Bradley & Associates, 2005).

### 4.1 Metodologia

Para escolha da melhor medida a aplicar para redução das emissões de  $\text{NO}_x$  da caldeira aplicou-se uma análise de custo-benefício, em que o primeiro passo é identificar as possíveis medidas de controlo para o poluente. No segundo passo a viabilidade técnica das medidas de controlo, identificadas no primeiro passo, é avaliada de acordo com os fatores específicos da fonte. As medidas não viáveis serão então eliminadas. No terceiro passo, as medidas não eliminadas no passo anterior são classificadas e listadas em ordem da eficácia geral do controlo para o poluente em análise, com a medida mais eficaz no topo. A lista inclui os seguintes tipos de informação: redução de poluente (%), os custos económicos e os impactos ambientais. No último e quarto passo, após a identificação das medidas de controlo tecnicamente viáveis, os fatores energéticos, ambientais e económicos associados são avaliados para se chegar a uma decisão final. (Bradley & Associates, 2005)

Após se terem identificado, nas Tabelas 3 e 4, as possíveis medidas de controlo para  $\text{NO}_x$ , procedeu-se à avaliação da sua viabilidade técnica. Aqui desconsideraram-se as medidas aplicáveis a caldeiras que não utilizassem combustíveis sólidos e as medidas que não possuíssem uma eficiência de redução de  $\text{NO}_x$  superior a 60% conforme o cálculo da equação 27. Tendo-se excluído as medidas que não encaixavam no perfil pretendido executou-se a análise de custo-benefício das restantes medidas. Para esta análise reuniram-se as seguintes informações relativas a cada medida: redução de  $\text{NO}_x$ , custos associados (de capital e de operação e manutenção) e os impactos ambientais (benefícios e desvantagens).

## 4.2 Resultados e Discussão

Removeram-se as seguintes medidas da análise custo-benefício, por não serem viáveis tecnicamente para o caso de estudo visto que foram desenhadas para caldeiras que utilizam outro tipo de combustível (gasoso).

- Combustão catalítica
- *Burner out of service* (BOOS)

Conforme referido anteriormente a análise custo-benefício às soluções disponíveis dividiu-se em três critérios: eficiência na redução de NO<sub>x</sub>, custos (capital inicial e custos de operação e manutenção por ano) e impacto ambiental.

### 4.2.1 Critério 1: Eficiência na redução de NO<sub>x</sub>

Após a primeira exclusão das medidas não viáveis quanto ao tipo de combustível que a caldeira utiliza, focou-se a atenção nas medidas que possuísem um nível de redução (%) de NO<sub>x</sub> igual ou superior a 60 %. Assim, de acordo com as Tabelas 3 e 4 excluíram-se as seguintes medidas primárias.

- LEA
- *Cofiring*
- Todas as configurações de LNB exceto ULNB
- *Reburning*
- Injeção de água
- FGR
- FBC
- Oxicombustão

E a seguinte medida secundária.

- SNCR

Após estas exclusões, a Tabela 6 apresenta as medidas ordenadas de forma decrescente em função do valor da eficiência na redução de NO<sub>x</sub> (em percentagem).

As primeiras posições (melhores eficiências de remoção) são ocupadas, predominantemente, pelas medidas desenvolvidas nos últimos anos. Era expectável esta observação, já que a contínua inovação e experimentação que cientistas e engenheiros realizam tem o intuito de melhorar cada processo. Coincidentemente são medidas secundárias, onde as condições são mais propícias à remoção de NO<sub>x</sub> do que nas medidas primárias onde o comportamento da chama e da mistura de ar com combustível são bastante difíceis de prever.

Tabela 6 - Tipo de medida e respetiva eficiência de redução de NOx

Medida/Processo	Tipo de medida	Eficiência na redução de NO <sub>x</sub> (%)
SNO <sub>x</sub>	Secundária	>90 <sup>10</sup>
SNRB <sup>1</sup>	Secundária	90 <sup>10</sup>
ECO <sup>2</sup>	Secundária	90 <sup>10</sup>
DESONOX	Secundária	85-98 <sup>11</sup>
SCR <sup>3</sup>	Secundária	80->90 <sup>12, 13</sup>
NSCR <sup>4</sup>	Secundária	80-95 <sup>12</sup>
<i>E-beam</i> <sup>5</sup>	Secundária	Até 90 <sup>10</sup>
Injeção de oxidante	Primária	60-80 <sup>13</sup>
<i>Activated coke</i>	Secundária	60-80 <sup>13, 14</sup>
<i>Wet scrubbers</i>	Secundária	30-80 <sup>15</sup>
Sistema híbrido SNCR/SCR	Secundária	60-70 <sup>10</sup>
ULNB <sup>6</sup>	Primária	50-70 <sup>12</sup>
OFA <sup>7</sup> , BOFA <sup>8</sup> e BBF <sup>9</sup>	Primária	10-70 <sup>12</sup>
Catálise plasmática	Primária	Dependente da configuração e combustível utilizado <sup>16</sup>

<sup>1</sup> SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox Box, <sup>2</sup> Oxidação eletro-catalítica, <sup>3</sup> Redução catalítica seletiva, <sup>4</sup> Redução catalítica não-seletiva, <sup>5</sup> Processo de feixe de eletrões, <sup>6</sup> Ultra Low NO<sub>x</sub> Burner, <sup>7</sup> Overfire Air, <sup>8</sup> Boosted Overfire Air, <sup>9</sup> Biased Burner Firing, <sup>10</sup> EPA, 2005, <sup>11</sup> Ohlms, 1993, <sup>12</sup> Issues, 2012, <sup>13</sup> Chang et al., 2014, <sup>14</sup> Lecomte et al. 2017, <sup>15</sup> Haywood & Cooper, 1998, <sup>16</sup> Carreon, 2019

#### 4.2.2 Critério 2: Custos associados

Nesta seção, ordenaram-se as medidas de forma crescente em função dos custos na Tabela 7, considerando o capital inicial (custo do equipamento e da instalação) e os custos de operação e manutenção.

Tabela 7 - Custos associados a cada tecnologia

Medida/Processo	Tipo de medida	Custos	
		Capital inicial (€/kW)	Operação e manutenção (€/kWh) <sup>9</sup>
Injeção de oxidante	Primária	4 <sup>10</sup>	0,03 <sup>10</sup>
OFA <sup>1</sup> , BOFA <sup>2</sup> e BBF <sup>3</sup>	Primária	4 <sup>11</sup>	Valores residuais
Sistema híbrido SNCR <sup>4</sup> /SCR <sup>5</sup>	Secundária	29 <sup>12</sup>	<0,01 <sup>12</sup>
<i>Wet scrubbers</i>	Secundária	35-50 <sup>11</sup>	<0,01 <sup>11</sup>
SCR <sup>5</sup>	Secundária	50-100 <sup>11</sup>	0,1 <sup>12</sup>
<i>Activated coke</i>	Secundária	120-200 <sup>13</sup>	<0,01 <sup>13</sup>
<i>E-beam</i> <sup>6</sup>	Secundária	180-250 <sup>13</sup>	0,01 <sup>13</sup>
ECO <sup>7</sup>	Secundária	200 <sup>13</sup>	>0,5 <sup>13</sup>
SNRB <sup>8</sup>	Secundária	253 <sup>13, 14</sup>	0,01 <sup>14</sup>
SNO <sub>x</sub>	Secundária	305 <sup>13</sup>	<0,01 <sup>13</sup>

<sup>1</sup> Overfire Air, <sup>2</sup> Boosted Overfire Air, <sup>3</sup> Biased Burned Firing, <sup>4</sup> Redução não-catalítica seletiva, <sup>5</sup> Redução catalítica seletiva, <sup>6</sup> Processo de feixe de eletrões, <sup>7</sup> Oxidação electro-catalítica, <sup>8</sup> SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox Box, <sup>9</sup> Escala temporal de 10 anos, <sup>10</sup> Haywood & Cooper, 1998, <sup>11</sup> Lecomte et al., 2017, <sup>12</sup> Group, 2009, <sup>13</sup> EPA, 2005, <sup>14</sup> Energy, 2005

Devido à falta de informação na literatura e à ausência de exemplos de aplicações em casos reais reportados, não foi possível incluir os seguintes métodos na Tabela 7: Catálise plasmática, NSCR, ULNB e DESONOX. Como referido anteriormente, a catálise plasmática depende imensamente das características de operação da unidade, bem como do combustível utilizado, daí ter sido difícil encontrar estimativas de custos.

Do mesmo modo, a tecnologia NSCR tem a particularidade de se aplicar maioritariamente em motores de combustão interna, enquanto que os ULNB são uma versão recente e aprimorada dos LNB e como tal as estimativas de custo ainda não se encontram disponíveis. Por último, a tecnologia DESONOX deixou de ser desenvolvida pouco tempo depois de ter sido desenvolvida por não ter atingido os valores de remoção de  $SO_x$  desejados.

Da análise à Tabela 7 observa-se uma enorme disparidade entre os custos associados às medidas primárias e os custos das medidas secundárias. Este fenómeno pode ser explicado pela necessidade de se construírem instalações adicionais para as medidas secundárias. Outro fator que pode contribuir para esta discrepância de valores é o consumo de reagentes em certas medidas, que incrementa o seu custo de operação.

É importante salientar que, dentro das medidas secundárias, o sistema híbrido SNCR/SCR e os *Wet scrubbers* são os que apresentam os menores custos com uma diferença em relação às restantes medidas secundárias na mesma ordem de grandeza da diferença entre as medidas primárias e secundárias. Deste modo estas 2 medidas, em conjunto com as medidas primárias (OFA, BOFA e BBF e injeção de oxidante) apresentaram-se como as mais vantajosas em termos de custos.

#### **4.2.3 Critério 3: Impacto ambiental**

Na Tabela 8 apresentam-se os impactos ambientais positivos e negativos de cada uma das medidas.

Na Tabela 8 observa-se que várias medidas apresentaram uma desvantagem em comum - a produção de amoníaco ou sub-produtos relacionados com este, visto que se utiliza este agente redutor numa grande variedade de processos. Denota-se também que a maioria das medidas não foram concebidas com o único propósito de reduzir as emissões de  $NO_x$ , existindo também a conversão de  $SO_2$  em  $SO_3$ , remoção de partículas, poeiras ou, em alguns casos, Hg.



Tabela 8 - Impactos ambientais de cada medida

Medida/ Processo	Tipo de medida	Impactos ambientais	
		Positivos	Negativos
<i>Activated coke</i>	Secundária	Redução simultânea de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> e Hg <sup>9</sup>	Elevado intervalo de tempo a atingir a temperatura ideal que se traduz numa menor eficiência de remoção de NO <sub>x</sub> <sup>10</sup>
<i>E-beam</i> <sup>1</sup>	Secundária	Redução de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> e Hg <sup>10</sup>	Produção de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e “sulfato-nitrato” de amoníaco <sup>10</sup>
<i>ECO</i> <sup>2</sup>	Secundária	Redução adicional de SO <sub>2</sub> e Hg <sup>10</sup>	Possível presença de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , cinzas, Hg e H <sub>2</sub> O <sup>10</sup>
<i>Injeção de oxidante</i>	Primária	n.d. <sup>11</sup>	n.d. <sup>11</sup>
<i>OFA</i> <sup>3</sup> , <i>BOFA</i> <sup>4</sup> e <i>BBF</i> <sup>5</sup>	Primária	n.d. <sup>11</sup>	Aumento da concentração de CO e da quantidade de carbono não-queimado <sup>9</sup>
<i>SCR</i> <sup>6</sup>	Secundária	Redução das emissões de NO <sub>x</sub> e Hg <sup>9</sup>	<i>NH<sub>3</sub>-slip</i> , potencial para a formação de NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (ABS) a jusante, problemas associados com o armazenamento de NH <sub>3</sub> e libertação de NH <sub>3</sub> para o ar <sup>9</sup> Descarte do catalisador <sup>12</sup>
<i>Sistema híbrido SNCR<sup>7</sup>/SCR</i>	Secundária	n.d. <sup>11</sup>	<i>NH<sub>3</sub>-slip</i> que conduz à formação de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>9</sup> Descarte do catalisador <sup>12</sup>
<i>SNO<sub>x</sub></i>	Secundária	Redução de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , poeiras e partículas <sup>9,10</sup>	Produção de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>9</sup>
<i>SNRB</i> <sup>8</sup>	Secundária	Redução simultânea de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> e partículas <sup>12</sup>	Possibilidade de existirem concentrações de NH <sub>3</sub> e adsorventes à base de cálcio/sódio no gás tratado <sup>13</sup>
<i>Wet scrubbers</i>	Secundária	Redução simultânea de NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , partículas e Hg <sup>9</sup>	Produção de lamas <sup>9</sup>

<sup>1</sup> Processo de feixe de eletrões, <sup>2</sup> Oxidação eletro-catalítica, <sup>3</sup> *Overfire Air*, <sup>4</sup> *Boosted Overfire Air*, <sup>5</sup> *Biased Burned Firing*, <sup>6</sup> Redução catalítica seletiva, <sup>7</sup> Redução não-catalítica seletiva, <sup>8</sup> *SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox Box*, <sup>9</sup> Lecomte et al., 2017, <sup>10</sup> EPA, 2005, <sup>11</sup> Não definido, <sup>12</sup> Energy, 1995, <sup>13</sup> Azapagic et al., 2004

#### 4.2.4 Solução Proposta

Tendo como base o lugar que ocupam nas Tabelas 6 e 7 e os impactos ambientais que lhes são associados, destacaram-se as seguintes medidas: o sistema híbrido SNCR/SCR, o conjunto BBF, OFA e BOFA e os *Wet scrubbers*. Em termos de redução de NO<sub>x</sub>, todas cumprem o pré-requisito de 60%, mas sendo estas medidas um pouco antigas não lhes é possível alcançar os valores de remoção característicos das medidas mais recentes e que se situam em locais superiores na Tabela 6. Destaca-se a ampla gama que o conjunto BBF, OFA e BOFA apresenta, 10-70%. A esta grande disparidade deve-se ao ineficiente *retrofit* em unidades antiquadas, nas quais a mistura de combustível com

ar primário não é completa e a instalação deste tipo de tecnologia poderá ser considerado quase inútil. Caso fosse implementada conjuntamente com o fabrico da caldeira não se enfrentariam os seguintes problemas, possibilidade de o tamanho da câmara ser insuficiente para se estabelecerem 2 zonas distintas de combustão, tempo de residência escasso e possível redução da capacidade da unidade, e assim observar-se-iam valores mais elevados na gama, 10-70 %. Relativamente ao sistema híbrido SNCR/SCR, com eficiência remover  $\text{NO}_x$  satisfatória, custos um pouco elevados e tendo em conta a quantidade de  $\text{NH}_3$ -slip e tamanho do catalisador a utilizar, optou-se por não selecionar para este caso. Finalmente, a medida *Wet scrubber* (do tipo coluna de enchimento), com a sua polivalência a retirar poluentes específicos, com a crescente aplicação em situações onde se necessita reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  e com custos bastante moderados quando comparados com outras medidas que possuem reduções de  $\text{NO}_x$  semelhantes, foi a que inspirou mais confiança para as circunstâncias específicas. O único desagrado é o potencial de formação de lamas. Aqui se, depois da análise química, for estabelecido que as lamas têm capacidade de serem reencaminhadas para uma fábrica de fertilizantes, a empresa poderá mitigar alguns custos com a venda das lamas. Caso contrário acresce o custo de tratamento aos custos associados.

## 5. Dimensionamento e estimativa de custo da solução proposta

### 5.1 Metodologia

#### 5.1.1 Dimensionamento

Os cálculos do dimensionamento da solução proposta dividiram-se em 4 tipos de cálculo: diâmetro da coluna, *hydraulic check*, altura equivalente para um prato teórico (HETP) e potência a fornecer ao sistema.

Com o objetivo de se determinar o diâmetro da coluna, primeiro identificou-se o tipo, material e tamanho do enchimento (De Paiva & Kachan, 1998) e de seguida consultou-se o valor do fator de enchimento característico ( $C_f$ ) e do fator de convesão ( $J$ ) (Treybal, 1981), a viscosidade de  $H_2O_2$  ( $\mu_{H_2O_2}$ ), massa volúmica ( $\rho_{H_2O_2}$ ), tensão superficial ( $\sigma_{H_2O_2}$ ) aceleração gravítica ( $g_c$ ) (Perry et al., 1997) e a queda de pressão por metro de coluna de enchimento ( $\Delta P/Z$ ) (De Paiva & Kachan, 1998) . De seguida calculou-se o caudal molar ( $\dot{n}$ ) e o caudal mássico ( $\dot{m}$ ) do gás de combustão a entrar na solução proposta, a fração volúmica de NO ((%) V/V<sub>NO</sub>) no gás de combustão e o  $\dot{m}$  de  $H_2O_2$  à entrada. Para o cálculo do  $\dot{m}$  de  $H_2O_2$ , reconhecendo que a totalidade de NO<sub>x</sub> estava na forma de NO, assumiu-se um rácio molar de 1:1 de  $H_2O_2$  para NO tal como em (Haywood & Cooper, 1998).

Para se obter o valor da *superficial mass gas velocity* ( $G'$ ) foi necessário consultar a Figura 15 (Treybal, 1981), que representa o *flooding* e a queda de pressão em torres do tipo coluna de enchimento.

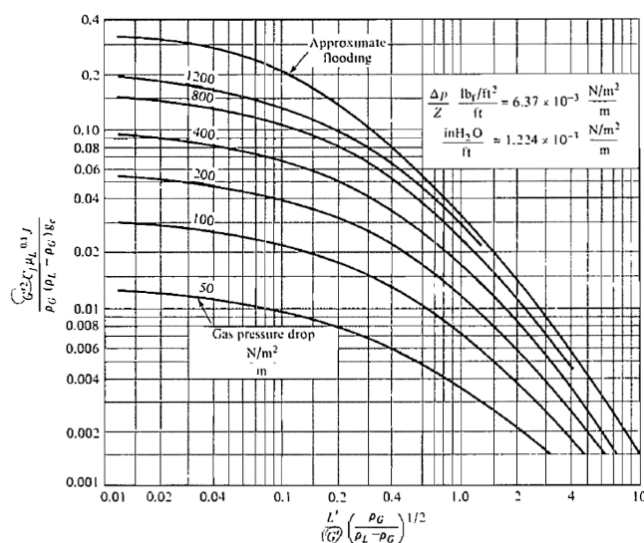


Figura 15 - *Flooding* e queda de pressão em torres do tipo *random-packed* adaptado de Treybal, 1981

Utilizou-se a equação 27 (Treybal, 1981) para se calcular o valor do eixo dos xx.

$$Valor\ eixo\ xx = \frac{\dot{m}_{H_2O_2}}{\dot{m}_{gás\ de\ comb.}} \sqrt{\left( \frac{\rho_{gás\ de\ comb.}}{\rho_{H_2O_2} - \rho_{gás\ de\ comb.}} \right)} \quad (27)$$

Na interceção deste valor com a curva característica da  $\Delta P/Z$ , na Figura 15, obteve-se o valor correspondente do eixo dos yy que corresponde ao valor da equação 28.

$$Valor\ eixo\ yy = \frac{G'^2 C_f \mu_{H_2O_2}^{0,1} J}{\rho_{gás\ de\ comb.} (\rho_{H_2O_2} - \rho_{gás\ de\ comb.}) g_c} \quad (28)$$

Rearranjou-se o termo em ordem à *superficial mass gass velocity* ( $G'$ ) através da equação 29 (Treybal, 1981).

$$G' = \sqrt{\frac{Valor\ eixo\ yy \times \rho_{gás\ de\ comb.} (\rho_{H_2O_2} - \rho_{gás\ de\ comb.}) g_c}{C_f \mu_{H_2O_2}^{0,1} J}} \quad (29)$$

Com o valor anterior calculou-se a área transversal da torre ( $A_{tt}$ ) utilizando a equação 30 (Treybal, 1981).

$$A_{tt} = \frac{\dot{m}_{gás\ de\ comb.}}{G'} \quad (30)$$

Sabendo a  $A_{tt}$ , obteve-se o diâmetro transversal da torre ( $d_t$ ) pela equação 31 (Treybal, 1981).

$$d_t = \sqrt{\frac{4A_{tt}}{\pi}} \quad (31)$$

Foi realizada uma aproximação por excesso ao valor de  $d_t$  para se conseguir obter o valor de área transversal da torre respetiva ( $A_{tr}$ ), que seria utilizado em cálculos futuros, nomeadamente na seção do cálculo da potência total ( $Pot_{total}$ ) a fornecer ao sistema.

Para o *hydraulic check*, consultou-se (T. P. R. Company, 2013) para se obter o fator de enchimento, característico do tamanho e tipo de enchimento ( $F_p$ ) e utilizou-se a Figura

16 (Sinnott, 2005), que representa a correlação generalizada da queda de pressão, com o objetivo de se obter o termo  $K_4$  (Sinnott, 2005).

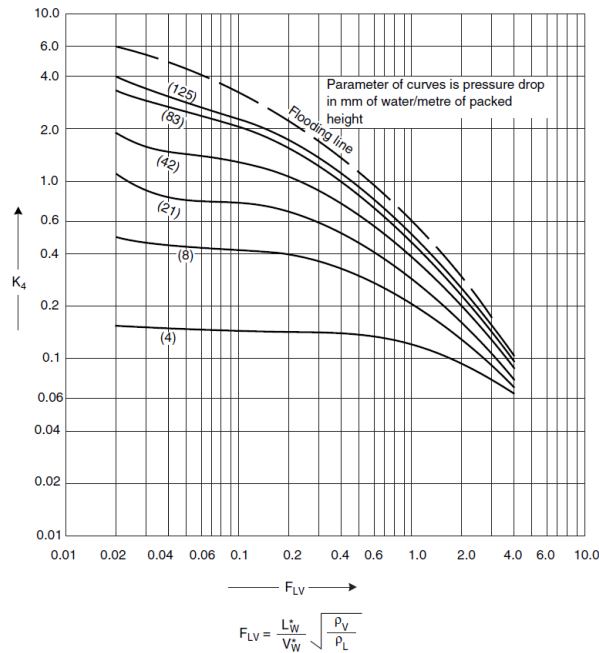


Figura 16 - Correlação generalizada da queda de pressão, adaptado de Sinnott, 2005

Tal como no cálculo do diâmetro da coluna, determinou-se o valor de rácio de vazão líquido-gasoso ( $F_{LV}$ ) na equação 32 (Sinnott, 2005).

$$F_{LV} = \frac{\dot{m}_{H_2O_2(50\%)}}{\dot{m}_{gás\ de\ comb.}} \sqrt{\frac{\rho_{gás\ de\ comb.}}{\rho_{H_2O_2}}} \quad (32)$$

E conjuntamente com o valor da linha de  $\Delta P/Z$ , determinaram-se o valor de  $K_4$  e  $K_4$  na linha de *flooding*. Com estes dois termos foi possível calcular a percentagem de *flooding* (Sinnott, 2005) representado pela equação 33.

$$\% \text{ de flooding necessário} = \sqrt{\frac{K_4}{K_4 \text{ linha de flooding}}} \quad (33)$$

Pela equação 34 determinou-se o valor de  $K_4$ .

$$K_4 = \frac{13,1(V^*_m)^2 F_p \left(\frac{\mu_{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2}}\right)^{0,1}}{\rho_{gás\ de\ comb.}(\rho_{H_2O_2} - \rho_{gás\ de\ comb.})} \quad (34)$$

Rearranjou-se esta fórmula em ordem ao caudal mássico de gás de combustão por unidade de área transversal da coluna ( $V_m^*$ ) (Sinnott, 2005) tal como a equação 35 demonstra.

$$V_m^* = \sqrt{\frac{K_4 \rho_{gás\ de\ comb.} (\rho_{H_2O_2} - \rho_{gás\ de\ comb.})}{13,1 F_p \left(\frac{\mu_{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2}}\right)^{0,1}}} \quad (35)$$

Dado o valor de  $G_m^*$  e o  $\dot{m}_{gás\ de\ comb.}$ , seguiu-se o cálculo da área transversal da coluna ( $A_{tc}$ ), da qual se retirou o diâmetro transversal da coluna necessário ( $d_{tc}$ ) (Sinnott, 2005), de acordo com as equações 36 e 37.

$$A_{tc} = \frac{\dot{m}_{gás\ de\ comb.}}{V_m^*} \quad (36)$$

$$d_{tc} = \sqrt{\frac{4A_{tcn}}{\pi}} \quad (37)$$

O valor deste diâmetro foi arredondado para o seguinte tamanho estandardizado (1,7 m) e calculou-se a área transversal da coluna necessária ( $A_{tcn}$ ). Por último para se realizar o *hydraulic check*, relacionou-se a percentagem de *flooding* necessário calculada anteriormente com as  $A_{tcn}$  e  $A_{tc}$  (Sinnott, 2005), utilizando a equação 38.

$$hydraulic\ check = \% \text{ flooding nec.} \times \frac{A_{tcn}}{A_{tc}} \quad (38)$$

Passando à HETP, recorreu-se à correlação de Norton representada na equação 39 (Strigle, 1994), e utilizando também a constante  $n$  (Strigle, 1994), a  $\sigma_{H_2O_2}$  e  $\mu_{H_2O_2}$  (Perry et al., 1997).

$$\ln HETP = n - 0,187 \ln \sigma_{H_2O_2} + 0,213 \ln \mu_{H_2O_2} \quad (39)$$

No último cálculo do dimensionamento, determinou-se a  $Pot_{total}$  a fornecer ao sistema (mais propriamente ao ventilador que assegura a contínua pressão do sistema). Consultado (De Paiva & Kachan, 1998) quanto à  $Z$  e assumindo um rendimento ( $\eta$ ) de 60% a  $Pot_{total}$  resulta de acordo com a equação 40.

$$0.6 = \frac{Pot_{\acute{u}til}}{Pot_{total}} \quad (40)$$

A potência útil ( $Pot_{\acute{u}til}$ ) é calculada utilizando a queda de pressão total por metro de enchimento ( $\Delta P_{total}/Z$ ), o  $\dot{m}_{NO_x}$  removido e a  $\rho_{g\acute{a}s\ de\ combust\tilde{a}o}$ , tal como está descrito na equação 41.

$$Pot_{\acute{u}til} = \frac{\Delta P_{total}/Z - \dot{m}_{NO_x\ removido}}{\rho_{g\acute{a}s\ de\ comb.}} \quad (41)$$

A  $\Delta P_{total}/Z$  é o resultado da soma da queda de pressão de enchimento molhado por metro de enchimento ( $\Delta P_{molhado}/Z$ ) (De Paiva & Kachan, 1998), com queda de pressão de enchimento seco por metro de enchimento ( $\Delta P_{seco}/Z$ ), com queda de pressão do suporte por metro de enchimento ( $\Delta P_{suporte}/Z$ ) (negligenciável) e com queda de pressão das perdas por metro de enchimento ( $\Delta P_{perdas}/Z$ ) (Treybal, 1981). O cálculo da  $\Delta P_{molhado}/Z$  está apresentado na equação 42 (Treybal, 1981).

$$\Delta P_{molhado}/Z = \Delta P/Z \times Z \quad (42)$$

No cálculo da  $\Delta P_{seco}/Z$ , inicialmente, determinou-se para este tipo de enchimento o valor de  $G'$  pela equação 43 (Treybal, 1981).

$$G'_{seco} = \frac{\dot{m}_{g\acute{a}s\ de\ comb.} - \dot{m}_{NO_x\ removido}}{A_{tr}} \quad (43)$$

De seguida, com o valor da constante específica do enchimento ( $C_D$ ) (Treybal, 1981) e da  $\rho_{g\acute{a}s\ de\ comb.}$ , calculou-se a  $\Delta P_{seco}/Z$ , representado na equação 44 (Treybal, 1981).

$$\Delta P_{seco}/Z = C_D \frac{G'_{seco}{}^2}{\rho_{g\acute{a}s\ de\ comb.}} \quad (44)$$

Determinar o valor das  $\Delta P_{perdas}/Z$ , significou utilizar a velocidade ( $v_{gás\ de\ comb.}$ ) e a equação 45 (Treybal, 1981).

$$\Delta P_{perdas}/Z = 1,5 \frac{v_{gás\ de\ comb.}^2}{2g_c} \quad (45)$$

Somando o valor destas quedas de pressão obtém-se  $\Delta P_{total}$ . Com a equação 41 determinou-se a  $Pot_{útil}$  e, conseqüentemente, pela utilização da equação 40 obteve-se o valor da  $Pot_{total}$ .

### 5.1.2 Estimativa de custo da solução proposta

A estimativa do custo da solução proposta foi efetuada com base no cálculo do capital necessário investir inicialmente (custo do equipamento e custo da instalação do equipamento) e os custos de operação e manutenção anuais.

Para se estimar o capital total investido (CTI), calculou-se, primeiro, a área superficial (S). Na equação 46, está apresentado o custo total da torre (CTT), para torres à base de plástico reforçado com fibra de vidro, em função da S (EPA, 2002).

$$CTT = 115 \times S \quad (46)$$

Os custos auxiliares englobam o custo de todo o equipamento necessário não incluído na coluna de absorção. Estão incluídos o material do enchimento, instrumentos e controlos, bombas e ventiladores. Para o tipo, material e tamanho de enchimento utilizado foi considerado um preço por pé cúbico de 23\$/ft<sup>3</sup>. Relativamente ao custo dos instrumentos e controlos, foi considerado um preço de 5 000\$. A equação 47 resume o custo total do equipamento (CTE) (EPA, 2002).

$$CTE = CTT + \text{custo packing} + \text{equip. auxiliar} \quad (47)$$

O custo do equipamento adquirido (CEA) inclui o CTE com o enchimento e os equipamentos auxiliares, e também, a instrumentação (0,1 do valor de CTE), taxas de venda (0,03 CTE) e transporte (0,05 CTE). A equação 48 apresenta o CEA (EPA, 2002).

$$CEA = (1 + 0,1 + 0,03 + 0,05)CTE = 1,18 CTE \quad (48)$$



Podem-se dividir os custos de instalação em dois tipos: custos diretos (CD) e custos indiretos (CI).

Os CD englobam as fundações, implantação de tubagens, insulação, pintura, instalação elétrica e manuseamento e edificação e equivale a  $1,003 \times CTE$  (EPA, 2002)

Nos CI estão incluídos os contratos com a empreiteira, criação do projeto, despesas na construção e no local, teste de performance e contingências e o seu valor é igual a  $0,413 \times CTE$  (EPA, 2002).

No final, os CTI são calculados, de acordo com a equação 49 (EPA, 2002).

$$CTI = CEA + CD + CI = 1,18 CTE + 1,003 CTE + 0,413 CTE = 2,596 CTE \quad (49)$$

Para se estimarem os custos de operação e manutenção (CO&M) por ano, determinaram-se primeiro o número de horas anuais que a IKEA Industry Portugal S.A. opera. Utilizou-se também o valor de  $\dot{m}_{H_2O_2}$  necessário fornecer ao sistema. A equação 50, apresenta o custo anual de  $H_2O_2$  (EPA, 2002).

$$Custo\ anual_{H_2O_2} = \dot{m}_{H_2O_2} \times n^o\ horas\ anuais \times preço_{H_2O_2} / kg \quad (50)$$

Também se determinou o custo anual de eletricidade com base na  $Pot_{total}$  fornecida ao sistema, na equação 51.

$$Custo\ anual_{eletricidade} = Pot_{total}(kW) \times n^o\ horas\ anuais \times preço_{eletricidade} / kWh \quad (51)$$

O valor de CO&M por ano será a soma dos valores das equações 50 e 51.

## 5.2 Resultados e Discussão

### 5.2.1 Cálculos de dimensionamento

Para os cálculos de dimensionamento, vários dados, como os dados necessários para o dimensionamento da *coluna de enchimento* foram obtidos de (De Paiva & Kachan, 1998) estando expostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados para o dimensionamento da coluna de enchimento adaptado de De Paiva & Kachan, 1998

Parâmetro	Valor
Z (m)	6,4
$\Delta P/Z$ (mm H <sub>2</sub> O/m de enchimento)	30
Tipo de enchimento	<i>Pall rings</i>
Tamanho do enchimento (mm)	25

Considerando que a quase totalidade de NO<sub>x</sub> se apresentou na forma de NO no efluente à saída da caldeira, para efeitos de cálculo de dimensionamento assumiu-se a concentração de NO<sub>x</sub> igual à de NO.

De forma a obter a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para remover NO que satisfaça a redução de NO<sub>x</sub> (60%), e com base em ensaios laboratoriais de caldeira a biomassa publicados num estudo anterior (Haywood & Cooper, 1998), considerou-se que a razão molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NO seria igual a 1.

Os cálculos de dimensionamento dividiram-se em 4 seções: diâmetro da coluna de acordo com (Treybal, 1981), *hydraulic check* por (Sinnott, 2005), a HETP (Strigle, 1994) e a Pot<sub>total</sub> de acordo com (Treybal, 1981).

### 5.2.1.1 Cálculo do diâmetro da coluna

Os valores para a determinação do diâmetro da coluna, baseados nas equações 27 a 31 são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros calculados para se obter o valor do diâmetro da coluna

Parâmetro	Valor
$\dot{n}_{gás\ de\ comb.}$	0,110 kmol/s
$\dot{m}_{NO\ removido}$	$1,48 \times 10^{-3}$ kg/s
$\dot{m}_{H_2O_2\ à\ saída}$	$6,1 \times 10^{-3}$ kg/s
<b>Valor eixo xx</b>	$4,8 \times 10^{-5}$
$\Delta P/Z$	$2,9 \times 10^2$ N/m <sup>2</sup>
$G'$	$1,5$ kg/m <sup>2</sup> .s
$A_{tt}$	2,2 m <sup>2</sup>
$d_t$	1,66 ≈ 1,70 m
$A_{tr}$	2 m <sup>2</sup>

### 5.2.1.2 Cálculo do *hydraulic check*

Tendo-se utilizado o valor da  $A_{tr}$ , calculada no passo anterior, procedeu-se para o cálculo do *hydraulic check*, utilizando as equações 32 a 38, e de seguida apresentaram-se os respetivos valores dos parâmetros na Tabela 11.

No que diz respeito ao *hydraulic check*, após se ter consultado a literatura (Sinnott, 2005) notou-se que as colunas de enchimento operam entre 50-85 %. O resultado obtido pode indicar que um menor diâmetro de coluna ou *packing* de tamanho superior poderão aumentar esta percentagem e garantir um melhor funcionamento, no entanto, garante-se que a operação ocorrerá sem alguma complicação.

Tabela 11 - Parâmetros calculados para se obter o valor do *hydraulic check*

Parâmetro	Valor
$F_{LV}$	$3,6 \times 10^{-5}$
% <i>flooding necessário</i>	56%
$V_w^*$	$1,8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$
$A_{tcn}$	$1,8 \text{ m}^2$
$d_{tc}$	$1,53 \approx 1,60 \text{ m}$
$A_{tcn}$	$2 \text{ m}^2$
<i>hydraulic check</i>	51 %

### 5.2.1.3 Cálculo da HETP

Pelo uso da correlação de Norton obteve-se o valor da HETP pela equação 39.

$$\begin{aligned} \ln HETP &= n - 0,187 \times \ln \sigma_{H_2O_2} + 0,213 \times \ln \mu_{H_2O_2} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow HETP &= e^{1,1308 - 0,187 \times \ln 74,8 + 0,213 \times \ln 1,245} = 0,442 \text{ m} \end{aligned} \quad (39)$$

Para separações fáceis, ou seja, nas quais a remoção do poluente é relativamente simples (menos de 10 pratos teóricos), um fator de segurança de 20% tem de ser aplicado à HETP sem que haja um elevado aumento de custos. Para separações que requerem entre 15 a 25 pratos teóricos, geralmente aplica-se um valor de 16% ao valor da HETP. Para separações mais difíceis, o valor da HETP deve ser o mais preciso possível.

### 5.2.1.4 Cálculo da potência da ventoinha

Por último nos cálculos de dimensionamento determinou-se a  $Pot_{Total}$  de acordo com as equações 40 a 51. Os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros calculados para se obter o valor da potência da ventoinha

Parâmetro	Valor
$\Delta P_{p.molhado}$	$1,9 \times 10^3 N/m^2$
$G'_{packing\ seco}$	$1\ kg/m^2.s$
$\Delta P_{p.seco}$	$3 \times 10^2 N/m^2$
$\Delta P_{perdas}$	$31 N/m^2$
$\Delta P_{Total}$	$2 \times 10^3 N/m^2$
$Pot_{\acute{u}til}$	$1 \times 10^1 kW$
$Pot_{Total}$	$2 \times 10^1 kW$

### 5.2.2 Cálculos de custos associados

Na Tabela 13 estão expostos os CO&M e o CTI, calculados com base nas equações 44 a 49.

Tabela 13 – Parâmetros calculados para se obter o CTI e os CO&M

Parâmetro	Valor
$CTT$	51 940,20 \$
$Vol_{packing}$	509,65 $ft^3$
$Custo_{packing}$	331,93 \$
$CTE$	57 272,13 \$
$CEA$	60 147,19 €
$CTI$	132 323,81 €
$Custo\ anual_{H_2O_2}$	32 528,24 €
$Custo\ anual_{eletricidade}$	12 621,79 €
$CO\&M$	45 150,03 €

A carga e o custo de tratamento de lamas resultantes não foram integrados nos cálculos de dimensionamento e de custos. Esta seção do dimensionamento envolve um estudo detalhado sobre a constituição e quantidade para o qual não existiu tempo suficiente para ser formulado.

A solução encontrada pode-se aplicar ao caso de estudo uma vez que é possível implementar no terreno e os custos são aceitáveis. Comparando os custos de capital inicial com os valores teóricos da Tabela 7, na análise do custo-benefício, nota-se que

foram ligeiramente inferiores aos valores tabelados provavelmente justificado pelas menores dimensões do caso de estudo, ou por ausência de um parâmetro extra não considerado. Porém, os CO&M, quando comparados com os valores teóricos da Tabela 7, foram ligeiramente superiores possivelmente devido à eficiência mínima de redução assumida que influenciou a quantidade de reagente necessária para mitigar NO<sub>x</sub>.

Por último, a implementação de uma medida depende imenso do caso de estudo, especialmente da potência térmica da unidade. O tamanho e custos da medida irão depender deste parâmetro e das reações químicas que ocorrem entre o combustível e o ar de combustão dentro da caldeira e dentro da medida proposta (caso se implemente uma medida secundária), sendo que a existência de outras espécies químicas poderá influenciar a performance da medida.



## 6. Limitações do estudo

O presente estudo apresenta algumas limitações em todas as etapas efetuadas que é importante referir.

Na análise de custo-benefício, não foi possível encontrar custos associados a todas as medidas tecnicamente viáveis, pelo que algumas delas (NSCR, ULNB, DESONOX e Catálise plasmática) não foram consideradas. Também o facto de os custos teóricos apresentados serem tipicamente para instalações maiores pode ter conduzido a um viés na escolha da medida a aplicar à caldeira estudada.

No que diz respeito ao dimensionamento, foram utilizadas razões molares de um estudo laboratorial, pelo que na aplicação à escala industrial poderá haver lugar a algum viés.

No que diz respeito à estimativa de custos, não foram ponderados os custos de tratamento e da quantidade das lamas resultantes do *Wet scrubber*, a contabilização do tempo de operação (horas por ano) não estimou os períodos de paragem (calendarizada ou não calendarizada) pelo que será inferior ao valor considerado, e também foi considerada a potência máxima da caldeira que em condições reais será frequentemente inferior.





## 7. Conclusões e trabalho futuro

Para encontrar uma medida de controlo das emissões de NO<sub>x</sub> da caldeira da IKEA Industry Portugal S.A. foi efetuada uma análise de custo-benefício, baseada numa eficiência mínima de redução de 60%. Esta análise permitiu concluir que, dadas as condições do caso de estudo, os *Wet scrubbers* do tipo coluna de enchimento são a medida com o melhor custo-benefício para o controlo das emissões de NO<sub>x</sub>. Conclui-se ainda que o método utilizado para escolher a medida acima referida é também válido para a procura de medidas no controlo de outros poluentes. Conclui-se ainda que a escolha da medida a implementar é muito dependente do caso de estudo.

Os valores dimensionados para a coluna foram: diâmetro de coluna de 1,66 m, *hydraulic check* de 51%, HETP de 0,442m e para a potência fornecida ao ventilador de 15,9 kW.

No que diz respeito aos custos estimados associados à implementação dos *Wet scrubbers* tipo coluna de enchimento, estimaram-se os custos de investimento no valor de 132 323,81 € e os custos de operação e manutenção no valor de 45 150,03 € por ano.

A escolha da medida a aplicar, assim como o dimensionamento e a estimativa de custos tiveram limitações associadas, pelo que o estudo efetuado deve ser analisado com cautela. No entanto, é possível concluir que esta medida poderá trazer reduções significativas nas emissões de NO<sub>x</sub>, a um custo aceitável.

No futuro será importante dar continuidade ao trabalho aqui desenvolvido, procurando reduzir as incertezas associadas às simplificações efetuadas nos cálculos, quer de dimensionamento quer de estimativa de custos. Poderão ainda ser efetuados cálculos de redução relacionados com a emissão de partículas e/ou SO<sub>2</sub>. Será também relevante estudar a composição das lamas (ricas em nitratos e nitrito) e determinar a sua validade como fertilizante, o que poderia ser uma mais valia para a empresa ao aplicar a medida sugerida. Adicionalmente, será interessante estudar a aplicação de duas medidas de redução de NO<sub>x</sub> em simultâneo (particularmente, uma primária e uma secundária), comparando esses resultados com os obtidos neste estudo.



## Referências

- Ahsan, A. (2011). *Heat Analysis and Thermodynamic Effects* (T. Smiljanic (ed.)). InTech. <https://doi.org/10.5772/1044>
- APA. (2019). *QualAR - Qualidade do AR*. <https://qualar.apambiente.pt/node/o-que-e-a-qualidade-do-ar>
- APA. (2020). *APA - Políticas > Ar > Emissões Atmosféricas*. <https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=314>
- Bashtani, J., Seddighi, S., & Bahrabadi-Jovein, I. (2018). Control of nitrogen oxide formation in power generation using modified reaction kinetics and mixing. *Energy*, 145(2), 567-581. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.143>
- Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04056-1>
- Bradley, M. J., & Associates. (2005). *Best Available Technology for Air Pollution Control: Analysis Guidance and Case Studies for North America*.
- Brauer, H., & Varma, Y. B. G. (1981). *Air Pollution Control Equipment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-67905-6>
- Caposciutti, G., Barontini, F., Antonelli, M., Tognotti, L., & Desideri, U. (2018). Experimental investigation on the air excess and air displacement influence on early stage and complete combustion gaseous emissions of a small scale fixed bed biomass boiler. *Applied Energy*, 216, 576-587. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.125>
- Caputo, J., & Hacker, J. (2009). *Biomass Cofiring: A Transition to a Low-Carbon Future*. Environmental and Energy Study Institute. <https://www.eesi.org/papers/view/issue-brief-biomass-cofiring-a-transition-to-a-low-carbon-future>
- Chang, M. B., Lee, H. M., Wu, F., & Lai, C. R. (2004). Simultaneous removal of nitrogen oxide/nitrogen dioxide/sulfur dioxide from gas streams by combined plasma scrubbing technology. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54(8), 941-949. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470965>
- Chen, Q., Zhang, X., Zhou, J., Sharifi, V. N., & Swithenbank, J. (2015). Effects of Flue Gas Recirculation on Emissions from a Small Scale Wood Chip Fired Boiler. *Energy Procedia*, 66, 65-68. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.02.034>
- Cheng, X., Zhang, M., Sun, P., Wang, L., Wang, Z., & Ma, C. (2016). Nitrogen oxides reduction by carbon monoxide over semi-coke supported catalysts in a simulated rotary reactor: Reaction performance under dry conditions. *Green Chemistry*, 18(19), 5305-5324. <https://doi.org/10.1039/c6gc01168c>
- Chyang, C. S., Wu, K. T., & Lin, C. S. (2007). Emission of nitrogen oxides in a vortexing fluidized bed combustor. *Fuel*, 86, 234-243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.013>
- Cofala, J., & Syri, S. (1998). *Nitrogen oxides emissions, abatement technologies and related costs for Europe in the RAINS model database* (Issue IR-98-88/October). <http://pure.iiasa.ac.at/5563>
- Collazo, J., Porteiro, J., Míguez, J. L., Granada, E., & Gómez, M. A. (2012). Numerical simulation of a small-scale biomass boiler. *Energy Conversion and*

- Management*, 64, 87-96. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.05.020>
- Company, T. P. R. (2013). *The Pall Ring Company Tower Packings and Internals*. <https://www.pallrings.co.uk/wp-content/uploads/2013/05/The-Pall-Ring-Company-Virtual-Brochure.pdf>
- De Paiva, J. L., & Kachan, G. C. (1998). Modeling and Simulation of a Packed Column for NO<sub>x</sub> Absorption with Hydrogen Peroxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(2), 609-614. <https://doi.org/10.1021/ie960301a>
- Delmas, R., Serça, D., & Jambert, C. (1997). Global inventory of NO<sub>x</sub> sources. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48, 51-60. <https://doi.org/10.1023/A:1009793806086>
- DOE. (1994). *A Study of Toxic Emissions from a Coal-Fired Power Plant Utilizing the SNOX Innovative Clean Coal Technology Demonstrations* (Issue DOE/PC/93251-T3).
- EEA. (2019). *Emissions of the main air pollutants in Europe*. <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/main-anthropogenic-air-pollutant-emissions/assessment-6>
- EPA. (1991). *Sourcebook NO<sub>x</sub> Control Technology Data* (Issue EPA/600/2-91/029).
- EPA. (1992). *Summary of NO<sub>x</sub> Control Techniques and their Availability and Extent of Application* (Issue EPA-450/3-92-004).
- EPA. (1997). *Performance of Selective Catalytic Reduction on Coal-Fired Steam Generation Units*. 6204-J.
- EPA. (1999). *Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), why and how they are controlled* (Issue EPA-456/F-99-006a).
- EPA. (2002). *EPA Air Pollution Control Cost Manual, Sixth Edition* (Issue EPA/452/B-02-001).
- EPA. (2005). *Multipollutant Emission Control Technology Options for Coal-fired Power Plants* (Issue EPA-600/R-05/034).
- EPA. (2020). *What is Acid Rain? | Acid Rain | US EPA*. <https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain>
- Eurostat. (2020). *Eurostat - Data Explorer*. [https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env\\_air\\_emis&lang=en](https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_air_emis&lang=en)
- Fenimore, C. P. (1971). Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Symposium (International) on Combustion*, 13(1), 373-380. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(71\)80040-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(71)80040-1)
- Ghriss, O., Ben Amor, H., Chekir, H., & Jeday, M.-R. (2020). NO<sub>x</sub> scrubbing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> solutions achieved with a laboratory bubble contactor. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22(1), 56-64. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00912-7>
- Glarborg, P., Miller, J. A., Ruscic, B., & Klippenstein, S. J. (2018). Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 67, 31-68. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.002>
- Guerra, M. D., Ribeiro, R., & Rodrigues, S. (2019). Relatório do Estado do Ambiente 2019. In *Agência Portuguesa do Ambiente*.

- Haywood, J. M., & Cooper, C. D. (1998). The economic feasibility of using hydrogen peroxide for the enhanced oxidation and removal of nitrogen oxides from coal-fired power plant flue gases. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 48(3), 238-246. <https://doi.org/10.1080/10473289.1998.10463679>
- Hill, S. C., & Smoot, L. D. (2000). Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4), 417-458. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00011-3)
- Houshfar, E., Khalil, R. A., Løvås, T., & Skreiberg, Ø. (2012). Enhanced NO<sub>x</sub> reduction by combined staged air and flue gas recirculation in biomass grate combustion. *Energy and Fuels*, 26(5), 3003-3011. <https://doi.org/10.1021/ef300199g>
- Ismagilov, Z. R., & Kerzhentsev, M. A. (1990). Catalytic fuel Combustion—A Way of Reducing Emission of Nitrogen Oxides. *Catalysis Reviews*, 32(1-2), 51-103. <https://doi.org/10.1080/01614949009349940>
- Johnsson, J. E. (1994). Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion. *Fuel*, 73(9), 1398-1415. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90055-8)
- Kraszkiwicz, A., Przywara, A., Kachel-Jakubowska, M., & Lorencowicz, E. (2015). Combustion of Plant Biomass Pellets on the Grate of a Low Power Boiler. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 7, 131-138. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.12.007>
- Krzeszowiak, J. (2016). The impact of particulate matter (PM) and nitric oxides (NO<sub>x</sub>) on human health and an analysis of selected sources accounting for their emission. *Medycyna Środowiskowa - Environmental Medicine*, Vol. 19(3), 7-15. <https://doi.org/10.19243/2016301>
- Lecomte, T., Ferrería de la Fuente, J. F., Neuwahl, F., Canova, M., Pinasseau, A., Jankov, I., Brinkmann, T., Roudier, S., & Sancho, L. D. (2017). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants*. <https://doi.org/10.2760/949>
- Li, Y., Lin, Y., Zhao, J., Liu, B., Wang, T., Wang, P., & Mao, H. (2019). Control of NO<sub>x</sub> emissions by air staging in small- and medium-scale biomass pellet boilers. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(10), 9717-9729. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04396-8>
- Londerville, S. B., & Jr, C. E. B. (2013). The Coen & Hamworthy Combustion Handbook: Fundamentals for Power, Marine & Industrial Applications. In *The Coen & Hamworthy Combustion Handbook*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b13967>
- Miller, B. G. (2011). Clean Coal Engineering Technology. In *Clean Coal Engineering Technology*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20236-4>
- Miller, B. G. (2015). Fossil Fuel Emissions Control Technologies: Stationary Heat and Power Systems. In *Fossil Fuel Emissions Control Technologies*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-00392-9>
- Moroń, W., & Rybak, W. (2015). NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres. *Atmospheric Environment*, 116, 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.013>
- Myers Jr., E. B., & Overcamp, T. J. (2002). Hydrogen peroxide scrubber for the

- control of nitrogen oxides. *Environmental Engineering Science*, 19(5), 321-327. <https://doi.org/10.1089/10928750260418953>
- Nath, B., & Cholakov, G. S. (2009). *Pollution Control Technologies* (Vol. 2).
- Normann, F., Andersson, K., Leckner, B., & Johnsson, F. (2009). Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(5), 385-397. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.04.002>
- Ntendakumana, P., Gabriele, F., Sartor, K., & Restivo, Y. (2017). Energetic and Environmental Performances of a Domestic Hot Water Condensing Boiler Fired by Wood Pellets. *Energy Procedia*, 120, 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.207>
- Ohlms, N. (1993). DESONOX process for flue gas cleaning. *Catalysis Today*, 16, 247-261.
- Oland, C. B. (2002). Guide to Low-Emission Boiler and Combustion Equipment Selection. In *Oak Ridge National Laboratory: Vol. ORNL/TM-20*.
- Perry, S., Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition* (Vol. 38, Issue 02). McGraw-Hill Handbooks.
- Richards, J. R. (2000). *Control of Nitrogen Oxides Emissions Student Manual APTI Course 418*.
- Sartor, K., Restivo, Y., Ngendakumana, P., & Dewallef, P. (2014). Prediction of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> emissions from a medium size biomass boiler. *Biomass and Bioenergy*, 65, 91-100. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.04.013>
- Schneider, T., & Grant, L. (1982). *Air Pollution By Nitrogen Oxides* (E. S. P. Company (ed.)).
- Sinnott, R. K. (2005). *Coulson & Richardson's Chemical Engineering, Fourth Edition* (Vol. 6). Elsevier.
- Srivastava, R. K., Hall, R. E., Khan, S., Culligan, K., & Lani, B. W. (2005). Nitrogen oxides emission control options for coal-fired electric utility boilers. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 55(9), 1367-1388. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464736>
- Strigle, R. F. (1994). *Packed Tower Design and Applications: Random Structured Packings, Second Edition*. Gulf Publishing Company.
- Suárez-Ruiz, I., Diez, M. A., & Rubiera, F. (2019). *New trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04039-1>
- Treybal, R. E. (1981). *Mass-Transfer Operations, Third Edition*. McGraw-Hill Chemical Engineering Series.
- Wang, L. K., Pereira, N. C., & Hung, Y.-T. (2005). *Advanced Air and Noise Pollution Control* (Vol. 2). Humana Press Inc. <https://doi.org/10.1007/978-1-59259-779-6>
- Whitehead, J. C. (2019). Plasma-catalysis: Is it just a question of scale? *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(2), 264-273. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1794-3>
- Wu, Z. (2002). NO<sub>x</sub> controls for pulverised coal-fired power stations. In *IEA Clean Coal Center*.

- Zhao, G. B., Hu, X., Argyle, M. D., & Radosz, M. (2005). Effect of CO<sub>2</sub> on Nonthermal-Plasma Reactions of Nitrogen Oxides in N<sub>2</sub>. 1. PPM-Level Concentrations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(11), 3925-3934. <https://doi.org/10.1021/ie049076k>
- Zhao, H. qian, Wang, Z. hua, Gao, X. cun, Liu, C. hao, & Qi, H. bing. (2018). Optimization of NO oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thermal decomposition at moderate temperatures. *PLoS ONE*, 13(4), 1-19. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0192324>
- Zhao, J. (1992). *Nitrogen Oxide Emissions From Circulating Fluidized Bed Combustion*. The University of British Columbia.