

**PEDRO MIGUEL ROSA DE JESUS ABELHA**

**EMISSÕES GASOSAS DURANTE A CO-COMBUSTÃO  
DE CARVÃO COM RESÍDUOS**

**LISBOA**

**2005**

n.º de arquivo

“copyright”

**PEDRO MIGUEL ROSA DE JESUS ABELHA**

**EMISSÕES GASOSAS DURANTE A CO-COMBUSTÃO DE  
CARVÃO COM RESÍDUOS**

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de  
Doutor em Engenharia Química, Especialidade  
Engenharia da Reacção Química, pela Universidade  
Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

**LISBOA**

**2005**

## AGRADECIMENTOS

Ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu pela amizade e disponibilidade demonstradas no acompanhamento e na orientação científica prestada ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Doutora Isabel Cabrita, Directora do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI, pela disponibilização dos meios e recursos indispensáveis à realização de todo o trabalho, pelo acolhimento no referido departamento e pela cuidada revisão final a esta dissertação.

À Doutora Dulce Boavida pelo apoio inicial e algumas sugestões no decorrer do trabalho.

À fundação para a Ciência e a Tecnologia que, através de uma bolsa de Doutoramento (ref. PRAXIS XXI/BD/18248/98), me ajudou financeiramente no desenvolvimento deste projecto e na edição da Tese.

A todos os colegas e amigos que de algum modo me ajudaram e apoiaram na realização de todo o trabalho.

À minha esposa, Anabela Gregório, pelo apoio e incentivos contínuos para que todo este esforço fosse levado a bom porto, quero deixar aqui um beijinho muito especial.

Por fim quero finalizar os agradecimentos com uma palavra sentida dirigida a meus pais pelo sacrifício e empenho despendidos na formação e educação dos seus filhos e a quem como homenagem dedico os frutos deste trabalho.

## SUMÁRIO

A biomassa e os resíduos não tóxicos poderão desempenhar um papel importante no âmbito do programa comunitário para encorajar o uso de energias renováveis. No entanto, a experiência mostra que a disponibilidade destes materiais poderá ser um sério obstáculo para uma utilização energética em grande escala. Deste modo, poderão ser utilizados como combustíveis auxiliares para a co-combustão em instalações a carvão. A sua utilização para produção de energia é prometedora, desde que se integrem bem com os outros combustíveis durante o processo de conversão energética e que não apresentem efeitos negativos no ambiente. Portanto, é imperativo que exista uma sinergia positiva entre o carvão e a biomassa, ou os resíduos, para que o impacte da co-combustão dos vários materiais minimize qualquer característica negativa de um combustível isolado.

O presente estudo visou a determinação das condições de operação que poderiam trazer efeitos benéficos na eliminação dos resíduos e na utilização de biomassa para geração de energia, de uma forma ambientalmente aceitável, utilizando a tecnologia de leito fluidizado. Os sistemas de combustão em leito fluidizado são particularmente apropriados para a co-combustão devido à sua versatilidade quanto ao combustível utilizado. Este trabalho tinha como objectivo a determinação das condições de sinergia para minimização das emissões de alguns dos principais poluentes gasosos, nomeadamente CO, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, HCl e mercúrio.

Foram cinco os resíduos estudados passando por um combustível derivado de resíduos sólidos urbanos (daqui em diante designado por CDR) por um resíduo resultante dos desperdícios da linhas de triagem da recolha selectiva de papel e de plástico (designado por RPP), por duas lamas pré-secas e granuladas resultante de dois lotes diferentes de um processo de tratamento de águas residuais urbanas (designadas por BG1 e BG2) e por um resíduo resultante da actividade de serração de madeira de pinho habitualmente chamado serrim pelo que se adoptou a designação de SR. O princípio de escolha residiu na disponibilidade de quantidades de resíduos existentes no departamento no âmbito de contratos comunitários e pela importância relativa crescente que este tipo de resíduos assume, hoje em dia, no desenvolvimento urbano e na qualidade de vida das populações (CDR e LRU). A utilização de SR prendeu-se mais com a preocupação de utilizar um recurso endógeno que constitui uma das riquezas do país – a floresta – de modo a reduzir a nossa dependência externa em termos

energéticos. O estudo envolveu um levantamento de quantidades de resíduos existentes, a preparação adequada do combustível para alimentação, e a avaliação do seu desempenho durante a combustão.

Actualmente, devido às alterações climáticas atribuídas em grande parte à libertação de gases de efeito de estufa, uma questão de grande preocupação é a emissão de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> para a atmosfera pelas centrais termoeléctricas a carvão. As suas emissões poderiam ser reduzidas substituindo parte dos combustíveis fósseis por combustíveis considerados como sendo neutros na emissão efectiva de CO<sub>2</sub>, como a biomassa e alguns resíduos. As quantidades de biomassa e resíduos disponíveis não são suficientes para satisfazer as necessidades energéticas do país, pelo que, o seu uso em co-combustão poderá diminuir o fluxo líquido de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, numa perspectiva de substituição parcial do carvão.

Como a combustão de carvão origina níveis elevados de NO<sub>x</sub> e de SO<sub>2</sub>, devido à presença de azoto e de enxofre no combustível, são necessárias medidas para minimizar a sua formação e consequente emissão. Utilizando combustíveis auxiliares com menores teores em azoto e em enxofre em co-combustão, as quantidades de poluentes formados poderão decrescer. Mais ainda, dependendo da natureza do azoto no combustível, a formação de NO<sub>x</sub> pode ser reduzida durante a co-combustão. A adição de calcário é utilizada para remoção do SO<sub>2</sub>, no entanto, isto poderá favorecer o aumento do NO<sub>x</sub> pelo que terão de ser tomadas medidas para evitar este fenómeno. Por outro lado, a queima de resíduos minimiza os problemas físicos, em termos de espaço, associados à sua deposição em aterro. Por combustão pode-se diminuir em cerca de 60 a 80 % a sua massa e até cerca de 90 % do seu volume (no caso dos CDR). O carvão poderá desempenhar um efeito estabilizador em termos do processo de queima e em termos de garantia de disponibilidade contínua de combustível.

Relativamente às emissões de outros poluentes como o mercúrio e outros metais pesados, e cloro, a utilização da co-combustão com o carvão poderá diminuir a sua emissão especialmente quando utilizado juntamente com os resíduos do tipo do CDR e da LRU. A opção pela co-combustão introduz algumas vantagens que poderão ser maximizadas jogando com as percentagens relativas dos combustíveis envolvidos.

Este trabalho mostrou que é possível alcançar uma sinergia positiva na redução dos níveis de CO, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, HCl e mercúrio durante a co-combustão de carvão com cinco diferentes combustíveis auxiliares. Mais ainda, ficou demonstrada a redução nas quantidades de CO<sub>2</sub>

libertadas o que enaltece e reforça a opção pela co-combustão. O âmbito deste trabalho poderá ser estendido a outros poluentes e a outros tipos de biomassa e resíduos para otimizar as emissões.

**Palavras-Chave:** Combustão, Co-combustão, Leito Fluidizado, Carvão, Biomassa, Resíduos, Emissões Gasosas, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Cl, Hg, Cinzas.

## ABSTRACT

As part of the EU programme to encourage the use of renewables, biomass and non-toxic wastes could play an important role. However, experience has shown that the availability of these materials could be a serious obstacle for their extensive use for energy. They can be employed as auxiliary fuel for co-combustion in coal-fired system. Their use for energy is promising provided that they combine well with other fuels during the conversion process for energy and have no negative effect on the environment. It is, therefore, imperative that there is a satisfactory synergy between coal, and biomass and wastes so that the impact of multi-fuel co-firing minimizes any negative aspect of any fuel when used separately.

This study aimed at determining the optimized operation that could be beneficial in getting rid of waste and promoting biomass for environmentally acceptable energy generation. Fluidized bed systems are particularly well suited for such a co-firing operation because of their versatility with regard to fuel. This work had the objective of determining the conditions for synergy to minimize the emissions of some of principal gaseous pollutants, namely CO, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, HCl and SO<sub>2</sub> as well as that of mercury.

There were five different types of waste materials studied in this work. They included a mixture prepared from solid urban waste (designated as CDR from now on), a fuel specially prepared by mixing plastics and paper from a waste separation plant (designated as RPP from now on), two different lots of sludge from wastewater treatment plant (designated as BG1 and BG2) and sawdust from a sawmill, referred to as SR. The main reason for selecting these waste materials was their availability in the Department for EU-funded projects and these are the principal residues currently studied for co-firing in many countries. The use of CDR and RPP as fuel contributes to bettering the quality of life and development of urban regions in many parts of Europe, including Portugal. The use of SR was more related with the national interest for the utilization of an endogenous resource for energy as sawdust originates from wood from forest which is a national wealth. The use of national resource could also contribute to reducing the dependence of the country on the imported energy. This study also involved a survey to evaluate the existing amounts of residues, the need for preparation for feeding as fuel, and an assessment of the behaviour of these residues during combustion.



Currently, an issue of great concern is the emission of CO<sub>2</sub> to the atmosphere in large quantities from coal burning plants. Because of climatic alterations which are attributed mostly to the release of greenhouse gases, CO<sub>2</sub> as being a greenhouse gas is emitted from fossil fuel burning systems, both stationary and mobile. Its emission could be controlled by substituting part of fossil fuels by those which are considered zero-CO<sub>2</sub> fuels like biomass and some wastes. As the quantities of biomass and wastes are not sufficient to meet the energy demand, their use through co-combustion could lead to a reduction in the net CO<sub>2</sub> released to the atmosphere.

As coal combustion produces high levels of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> due to the presence of nitrogen and sulphur in the fuel, measures are needed during the combustion to minimise their formation and subsequent emissions. With co-combustion using auxiliary fuels with less nitrogen and sulphur, the amounts formed could be reduced. In addition, depending on the nature of nitrogen compounds in the fuel, the formation of NO<sub>x</sub> could be reduced or even brought down during co-combustion. Limestone is used to remove SO<sub>2</sub>, however, this could lead to increased NO<sub>x</sub> so steps are required to avoid this.

The utilisation of waste materials for co-firing has the advantage of reducing the amounts of residues and the space that they could occupy if they are deposited in landfills instead. It is possible to decrease their amounts by 60 to 80 % by weight or 90 % by volume through combustion in the case of CDR. The role of coal during co-combustion is to provide the continuity for fuel supply as the supply of waste materials is variable. Furthermore, the heating value of waste materials could vary depending on the moisture content, the levels of plastics, etc. The presence of coal ensures that the input fuel has a steady heating value.

The levels of other pollutants like mercury and heavy metals as well as chlorine could be better controlled by co-combustion by adjusting the amounts of each fuel in the overall mixture so that the quantity of pollutants entering the combustor could be kept under control. Hence, the co-combustion is an option that offers benefits for reducing the impact of eventual emissions of potential pollutants by adjusting the fuel mixture.

This work demonstrated that the synergy can be achieved in reducing the levels of CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, HCl and mercury during the co-combustion of coal with five different auxiliary fuels. The scope of this work could be expanded to consider other pollutants and other biomass and waste materials to optimize the emissions. Furthermore, it was demonstrated that

there was a reduction in amounts of CO<sub>2</sub> release which further strengthens the case for co-combustion.

**Key-Words:** Combustion, Co-combustion, Fluidized-bed, Coal, Biomass, Wastes, Gaseous Emissions, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Cl, Hg, Ashes.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$(\partial W/\partial t)$  – Velocidade de perda de massa instantânea

$(\partial W/\partial t)_{\max}$  – Velocidade de perda de massa máxima

$d$  – Diâmetro da partícula

$d_{50}$  – Diâmetro das partículas para o qual 50 % da massa das partículas se encontra abaixo

$d_p$  – Diâmetro médio das partículas

$d_{sv}$  – Diâmetro médio das partículas corrigido para a razão superfície/volume

$E_a$  – Energia de activação

$E_I$  – Energia de activação associada à reacção química (Regime I)

$g$  – Aceleração da gravidade

$k$  – Constante da velocidade de reacção

$k_0$  – Factor pré-exponencial

$R$  – Constante universal dos gases perfeitos

$R_{a, x\%}$  – Reactividade média durante o período de reacção em análise

$Re_p$  – Número de Reynolds associado à partícula

$R_{t, \max}$  – Reactividade máxima

$R_u$  – Reactividade instantânea

$T$  – Temperatura

$U_f$  – Velocidade de fluidização

$U_{mf}$  – Velocidade mínima de fluidização

$W_0$  – Massa reactiva de carbonizado (bssc) no início da reacção

$W_u$  – Massa reactiva de carbonizado (bssc) instantânea

$\Delta W$  – Perda de massa durante o período de reacção em análise

$\epsilon_{mf}$  – Porosidade do leito para condições de velocidade mínima de fluidização

$\phi_s$  – Factor de esfericidade das partículas

$\mu$  – Viscosidade do fluido

$\rho$  – Massa volúmica da partícula

$\rho_g$  – Massa volúmica do fluido

$\rho_s$  – Massa volúmica do sólido

## LISTA DE NOTAÇÕES

**AFI** – Ajustador de força iónica

**AS** – Carvão sul africano

**ASTM** – “*American society for testing and materials*”

**BET** – Brunauer-Emmett-Teller

**BG1** – Lama residual urbana 1

**BG2** – Lama residual urbana 2

**bs** – Base seca

**bssc** – Base seca sem cinzas

**Carbonizado** – Resíduo sólido carbonoso remanescente após pirólise (volatilização) do combustível

**CC1** – Carvão colombiano 1

**CC2** – Carvão colombiano 2

**CDR** – Combustível derivado de resíduo

**COV** – Compostos orgânicos voláteis

**DGE** – Direcção geral de energia

**DIC** – Detector de ionização de chama

**EPA** – “*Environmental Protection Agency*”

**ETAR** – Estação de tratamento de águas residuais

**EUA** – Estados Unidos da América

**GEE** – Gases de efeito de estufa

**IV** – Radiação infravermelha

**JW** – Carvão britânico

**LF** – Leito fluidizado

**LFB** – Leito fluidizado borbulhante

**LFC** – Leito fluidizado circulante

**LFP** – Instalação de leito fluidizado piloto

**LRU** – Lamas residuais urbanas

**MV** – Matéria volátil

**N-carbonizado** – Azoto ligado à estrutura do carbonizado

**N-combustível** – Azoto presente no combustível

**NDIR** – “*Non dispersive infrared radiation*”

**N-volátil** – Azoto ligado à fase volátil do combustível

- PCI** – Poder calorífico inferior
- PERSU** – Plano estratégico dos resíduos sólidos urbanos
- PVC** – Policloreto de vinilo
- REA** – Relatório do estado do ambiente
- RIB** – Resíduos industriais banais
- RPP** – Resíduo de papel e plástico
- RPPf** – Resíduo de papel e plástico triturado
- RPPg** – Resíduo de papel e plástico densificado
- RSU** – Resíduos sólidos urbanos
- S-combustível** – Enxofre presente no combustível
- SR** – Serrim
- tep** – Tonelada equivalente de petróleo
- TGA** – “*Thermogravimetric analysis*”
- UE** – União Europeia
- US** – Carvão norte americano
- VLE** – Valor limite de emissão
- XANES** – “*X-ray absorption near edge structure*”
- XPS** – “*X-ray photoelectron spectroscopy*”

## ÍNDICE DE MATÉRIAS

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>I</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE NOTAÇÕES .....</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE MATÉRIAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>XVI</b>
<b>ÍNDICE DE QUADROS .....</b>	<b>XXIV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 CONSUMO E PRODUÇÃO DE ENERGIA EM PORTUGAL.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 OS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E O BALANÇO DO CARBONO .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 A PRODUÇÃO DE RESÍDUOS URBANOS EM PORTUGAL.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3.1 Lamas residuais urbanas .....</b>	<b>6</b>
<b>1.3.2 Resíduos sólidos urbanos .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4 RESÍDUOS DE MADEIRA E BIOMASSA.....</b>	<b>9</b>
<b>1.5 POTENCIAL UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS .....</b>	<b>10</b>
<b>1.6 VANTAGENS DA CO-COMBUSTÃO vs MONO-COMBUSTÃO DE RESÍDUOS.....</b>	<b>11</b>
<b>1.7 A COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO.....</b>	<b>12</b>
<b>1.7.1 A técnica de combustão em leito fluidizado .....</b>	<b>12</b>
<b>1.7.2 A formação de poluentes durante a combustão em leito fluidizado .....</b>	<b>15</b>
<b>1.8 ENQUADRAMENTO LEGAL .....</b>	<b>19</b>
<b>1.9 OBJECTIVOS DESTE TRABALHO.....</b>	<b>19</b>
<b>1.10 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 FORMAÇÃO E REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE AZOTO .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1.1 Presença de azoto no combustível.....</b>	<b>23</b>

2.1.2	<b>Partição do N-combustível durante a volatilização</b> .....	25
2.1.3	<b>Reacções homogéneas em fase gasosa</b> .....	29
2.1.3.1	<i>Oxidação do N-volátil</i> .....	29
2.1.3.2	<i>Reacções de decomposição dos óxidos de azoto</i> .....	32
2.1.3.3	<i>Reacções de redução dos óxidos de azoto</i> .....	32
2.1.4	<b>Reacções heterogéneas</b> .....	34
2.1.4.1	<i>Oxidação do N-carbonizado a NO</i> .....	35
2.1.4.2	<i>Redução do NO pelo carbonizado</i> .....	36
2.1.4.3	<i>Oxidação do N-carbonizado a N<sub>2</sub>O</i> .....	37
2.1.4.4	<i>Redução do N<sub>2</sub>O pelo carbonizado</i> .....	38
2.1.5	<b>Reacções heterogéneas catalíticas</b> .....	39
2.1.5.1	<i>Oxidação do N-volátil</i> .....	39
2.1.5.2	<i>Decomposição do N-volátil</i> .....	41
2.1.5.3	<i>Redução do N-volátil</i> .....	42
2.1.6	<b>Mecanismo de formação/redução dos óxidos de azoto</b> .....	45
2.2	<b>FORMAÇÃO E REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE ENXOFRE</b> .....	46
2.2.1	<b>Presença de enxofre no combustível</b> .....	46
2.2.2	<b>Formação e redução de SO<sub>2</sub></b> .....	47
2.2.3	<b>Influência da temperatura na captura do enxofre</b> .....	50
2.2.4	<b>Influência da concentração de SO<sub>2</sub> e da adição de calcário nas emissões de NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O e CO</b> .....	52
2.3	<b>ESTUDO DA REACTIVIDADE</b> .....	55
2.3.1	<b>Reactividade do carbonizado</b> .....	55
2.3.2	<b>Medição da reactividade por termogravimetria</b> .....	58
2.3.3	<b>Carbonizados de carvão</b> .....	59
2.3.4	<b>Carbonizados de resíduos</b> .....	60
2.4	<b>IMPLICAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS</b> .....	61
2.4.1	<b>Preparação e alimentação</b> .....	62
2.4.1.1	<i>Resíduos de madeira e biomassa</i> .....	62
2.4.1.2	<i>Resíduos sólidos urbanos</i> .....	63
2.4.1.3	<i>Lamas residuais urbanas</i> .....	65
2.4.2	<b>Comportamento durante a combustão em leito fluidizado</b> .....	66
2.4.2.1	<i>Resíduos de madeira e biomassa</i> .....	67
2.4.2.2	<i>Combustível derivado de resíduo</i> .....	69
2.4.2.3	<i>Lamas residuais urbanas</i> .....	70
2.4.3	<b>Formação de depósitos, incrustações e corrosão</b> .....	71
2.4.3.1	<i>Resíduos de madeira e biomassa</i> .....	71

2.4.3.2	<i>Combustível derivado de resíduo</i> .....	73
2.4.3.3	<i>Lamas residuais urbanas</i> .....	73
<b>2.4.4</b>	<b>Emissões gasosas e de partículas</b> .....	<b>74</b>
2.4.4.1	<i>Emissão de dióxido de carbono</i> .....	74
2.4.4.2	<i>Emissão de dióxido de enxofre</i> .....	74
2.4.4.3	<i>Emissão de óxidos de azoto</i> .....	76
2.4.4.4	<i>Emissão de HCl</i> .....	79
2.4.4.5	<i>Emissão de mercúrio</i> .....	80
2.4.4.6	<i>Emissão de partículas</i> .....	81
<b>2.4.5</b>	<b>A Qualidade das cinzas</b> .....	<b>82</b>
<b>3</b>	<b>TRABALHO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>86</b>
<b>3.1</b>	<b>INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>86</b>
3.1.1	<b>Preparação de carbonizados de diferentes combustíveis</b> .....	<b>86</b>
3.1.2	<b>Determinação dos teores em NH<sub>3</sub> e HCN nos gases de pirólise</b> .....	<b>90</b>
3.1.3	<b>Determinação da velocidade de volatilização dos combustíveis</b> .....	<b>93</b>
3.1.4	<b>Determinação da reactividade dos carbonizados</b> .....	<b>95</b>
3.1.5	<b>Ensaio de combustão à escala piloto</b> .....	<b>97</b>
<b>3.2</b>	<b>DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DE GASES</b> .....	<b>103</b>
3.2.1	<b>Análise de N<sub>2</sub>O</b> .....	<b>103</b>
3.2.2	<b>Análise de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub></b> .....	<b>105</b>
3.2.3	<b>Análise de COV</b> .....	<b>109</b>
3.2.4	<b>Análise de NH<sub>3</sub> e HCN</b> .....	<b>110</b>
<b>3.3</b>	<b>AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS, HCl E DE MERCÚRIO</b> .....	<b>115</b>
<b>3.4</b>	<b>ANÁLISE GRANULOMÉTRICA ÀS CINZAS</b> .....	<b>117</b>
<b>3.5</b>	<b>ANÁLISES DOS MATERIAIS UTILIZADOS</b> .....	<b>117</b>
3.5.1	<b>Carvões e resíduos</b> .....	<b>117</b>
3.5.2	<b>Caracterização do material do leito</b> .....	<b>120</b>
3.5.3	<b>Caracterização do calcário</b> .....	<b>121</b>
3.5.4	<b>Características de fluidização do leito</b> .....	<b>121</b>
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	
	<b>EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>123</b>
<b>4.1</b>	<b>VELOCIDADE DE VOLATILIZAÇÃO</b> .....	<b>123</b>
4.1.1	<b>Repetibilidade dos resultados</b> .....	<b>123</b>
4.1.2	<b>Determinação das velocidades de volatilização</b> .....	<b>124</b>
<b>4.2</b>	<b>ESTUDO DA REACTIVIDADE</b> .....	<b>125</b>
4.2.1	<b>Repetibilidade dos resultados</b> .....	<b>125</b>



4.2.2	<b>Determinação das reactividades dos carbonizados .....</b>	<b>127</b>
<b>4.3</b>	<b>DESTINO DO N-COMBUSTÍVEL DURANTE A VOLATILIZAÇÃO .....</b>	<b>131</b>
4.3.1	<b>Repetibilidade dos resultados.....</b>	<b>131</b>
4.3.2	<b>Diferenças entre os carvões e os resíduos .....</b>	<b>132</b>
4.3.3	<b>Volatilização do carvão US e do resíduo BG1.....</b>	<b>134</b>
4.3.4	<b>Volatilização do carvão CC2 e do resíduo BG2 .....</b>	<b>136</b>
4.3.5	<b>Volatilização do carvão JW e do resíduo SR .....</b>	<b>138</b>
4.3.6	<b>Volatilização do carvão CC1 e do resíduo CDR.....</b>	<b>139</b>
4.3.7	<b>Volatilização do carvão AS e do resíduo RPP.....</b>	<b>140</b>
<b>4.4</b>	<b>ESTUDOS DE COMBUSTÃO E CO-COMBUSTÃO.....</b>	<b>142</b>
4.4.1	<b>Repetibilidade dos resultados.....</b>	<b>142</b>
4.4.2	<b>Combustão do carvão AS e do resíduo RPP .....</b>	<b>143</b>
4.4.2.1	<i>Considerações sobre a alimentação .....</i>	<i>144</i>
4.4.2.2	<i>Considerações sobre o perfil de temperaturas .....</i>	<i>146</i>
4.4.2.3	<i>Formação de poluentes gasosos durante a combustão do carvão AS.....</i>	<i>150</i>
4.4.2.4	<i>Influência da adição de RPP nas emissões gasosas .....</i>	<i>153</i>
4.4.2.5	<i>Influência da adição de RPP na produção de cinzas.....</i>	<i>163</i>
4.4.3	<b>Combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR.....</b>	<b>167</b>
4.4.3.1	<i>Considerações sobre a alimentação .....</i>	<i>167</i>
4.4.3.2	<i>Considerações sobre o perfil de temperaturas .....</i>	<i>168</i>
4.4.3.3	<i>Influência da adição de CDR nas emissões gasosas.....</i>	<i>169</i>
4.4.3.4	<i>Influência da adição de cálcio nas emissões gasosas.....</i>	<i>178</i>
4.4.3.5	<i>Influência da adição de CDR na produção de cinzas.....</i>	<i>180</i>
4.4.4	<b>Combustão do carvão US e do resíduo BG1 .....</b>	<b>182</b>
4.4.4.1	<i>Considerações sobre a alimentação .....</i>	<i>182</i>
4.4.4.2	<i>Considerações sobre o perfil de temperaturas .....</i>	<i>182</i>
4.4.4.3	<i>Influência da adição de BG1 nas emissões gasosas .....</i>	<i>183</i>
4.4.4.4	<i>Influência da recirculação de cinzas nas emissões gasosas.....</i>	<i>192</i>
4.4.4.5	<i>Influência da adição de cálcio nas emissões gasosas.....</i>	<i>193</i>
4.4.4.6	<i>Influência da adição de BG1 na produção de cinzas.....</i>	<i>195</i>
4.4.5	<b>Combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2.....</b>	<b>196</b>
4.4.5.1	<i>Considerações sobre a alimentação .....</i>	<i>196</i>
4.4.5.2	<i>Considerações sobre o perfil de temperaturas .....</i>	<i>196</i>
4.4.5.3	<i>Influência da adição de BG2 nas emissões gasosas .....</i>	<i>197</i>
4.4.5.4	<i>Influência da adição de BG2 na produção de cinzas.....</i>	<i>205</i>
4.4.6	<b>Combustão do carvão JW e do resíduo SR.....</b>	<b>207</b>

4.4.6.1	<i>Considerações sobre a alimentação</i>	208
4.4.6.2	<i>Considerações sobre o perfil de temperaturas</i>	208
4.4.6.3	<i>Influência da adição de SR nas emissões gasosas</i>	208
4.4.6.4	<i>Influência da adição de SR na produção de cinzas</i>	216
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO</b>	<b>218</b>
5.1	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>218</b>
5.2	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO</b>	<b>221</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>222</b>
	<b>ANEXO A</b>	<b>247</b>
	<b>A.1 – A EMISSÃO DE POLUENTES E A QUALIDADE DO AR</b>	<b>247</b>
	<b>A.2 – RESÍDUOS E ATERROS</b>	<b>249</b>
	<b>ANEXO B</b>	<b>251</b>
	<b>ANEXO C</b>	<b>253</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo 1

Figura 1.1 – Consumo relativo de energia primária em Portugal por tipo de fonte em 2000 [DGE 2002].	1
Figura 1.2 – Variação do consumo de energia primária em Portugal [DGE 2002].	2
Figura 1.3 – Energia primária em Portugal por sector de actividade em 2000 [DGE 2002].	2
Figura 1.4 – Produção bruta de energia eléctrica em Portugal nos anos 2000, 2001 e 2002 [DGE, 2001, 2002, 2003].	3
Figura 1.5 – Origem das importações nacionais de carvão em 2000 e 2001 [DGE, 2001, 2002].	4
Figura 1.6 – Produção e destino das LRU em Portugal [EEA, 2002].	7
Figura 1.7 – Produção e destino dos RSU em Portugal [REA 2001, 2002].	8
Figura 1.8 – Vários regimes de fluidização (Kuni e Levenspiel, 1991): (a) leito fixo; (b) velocidade mínima de fluidização; (c) fluidização uniforme; (d) fluidização borbulhante; (e) fluidização turbulenta; (f) transporte pneumático.	12
Figura 1.9 – Queda de pressão no leito em função da velocidade do gás de fluidização e dos três principais regimes de combustão em leito de partículas inertes: (1) leito fixo; (2) leito fluidizado borbulhante; (3) leito fluidizado circulante;	13

### Capítulo 2

Figura 2.1 – Esquema reaccional simplificado para a formação e redução de óxidos de azoto (Adaptado de Johnson, 1994).	22
Figura 2.2 – Exemplos de formas sob as quais o azoto poderá estar ligado à matriz orgânica dos combustíveis sólidos.	24
Figura 2.3 – Mecanismo simplificado de formação/destruição dos óxidos de azoto.	46
Figura 2.4 – Regimes de controlo durante a reacção de oxidação heterogénea de carbonizados, adaptado de Smoot [1993].	56

### Capítulo 3

Figura 3.1 – Vista geral da instalação experimental para os ensaios de preparação de carbonizados.	86
Figura 3.2 – Esquema do reactor de leito fluidizado de escala laboratorial.	87
Figura 3.3 – Esquema da placa distribuidora de gás do reactor de leito fluidizado de escala laboratorial.	88

Figura 3.4 – Esquema do alimentador do reactor de leito fluidizado de escala laboratorial. ....	89
Figura 3.5 – (A) – Esquema da sonda arrefecida de alimentação de combustível. (B) – Esquema do sistema de alimentação manual de duas válvulas em série. ....	90
Figura 3.6 – Esquema da instalação experimental utilizada, à escala laboratorial, para os ensaios de recolha de NH <sub>3</sub> e HCN. ....	91
Figura 3.7 – Perfil de temperaturas no reactor de leito fluidizado de escala laboratorial nos ensaios de volatilização. ....	92
Figura 3.8 – Esquema da instalação utilizada nos ensaios de medição da velocidade de volatilização. ....	93
Figura 3.9 – Representação esquemática do porta amostra. ....	94
Figura 3.10 – Instalação experimental para os ensaios de combustão à escala piloto. ....	98
Figura 3.11 – Sistema de alimentação do reactor de leito fluidizado de escala piloto. ....	100
Figura 3.12 – Evolução do perfil de temperaturas no período de aquecimento e de ensaio. ....	101
Figura 3.13 – Analisador de N <sub>2</sub> O de marca Horiba, modelo VIA-510. ....	103
Figura 3.14 – Esquema de funcionamento do analisador de marca Horiba, modelo VIA-510. ....	104
Figura 3.15 – Analisador de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub> de marca Horiba, modelo CMA-680. ....	106
Figura 3.16 – Esquema de funcionamento do analisador de marca Horiba, modelo CMA-680. ....	107
Figura 3.17 – Analisador de COV de marca Telegan, modelo Autofim II. ....	109
Figura 3.18 – Potenciómetro de marca Orion, modelo 920A pH/ISE Meter com o eléctrodo de NH <sub>3</sub> . ....	110
Figura 3.19 – Equilíbrio relativo entre o amoníaco e o ião amónio em função do pH. ....	112
Figura 3.20 – Curvas de frequência e cumulativa inferior relativas à distribuição granulométrica da areia utilizada no leito. ....	121
Figura 3.21 – Variação da queda de pressão no leito com a velocidade de fluidização. ....	122

## Capítulo 4

Figura 4.1 – Velocidade de volatilização para quatro combustíveis diferentes, em função do teor em matéria volátil (base seca), para três temperaturas distintas. ....	124
Figura 4.2 – Influência do tamanho de partícula na velocidade de volatilização, para três temperaturas diferentes (f = 500-1000 µm e g = 2000-4000 µm). ....	125
Figura 4.3 – Comparação da reactividade do carbonizado, preparado a 800 °C a partir do carvão JW, obtida por dois analisadores diferentes. ....	127

Figura 4.4 – Reactividade de carbonizados preparados a várias temperaturas a partir do carvão JW.....	128
Figura 4.5 – Comparação da reactividade de carbonizados preparados à temperatura de 800 °C, a partir dos vários carvões e resíduos.....	128
Figura 4.6 – Valor da reactividade dos diferentes carbonizados, preparados à temperatura de 800 °C a partir dos vários carvões e resíduos, em função da área de BET.....	130
Figura 4.7 – Valor da reactividade dos diferentes carbonizados, preparados à temperatura de 800 °C a partir dos vários carvões e resíduos, em função da razão atômica H/C.....	130
Figura 4.8 – Fracção do N-combustível que se liberta para a fase gasosa, em função do teor de matéria volátil, para três temperaturas de carbonização (700, 800 e 900 °C).....	133
Figura 4.9 – Razão N/C dos carbonizados dos carvões US, JW e AS, normalizada com a razão N/C do carvão original, em função da temperatura de carbonização.....	134
Figura 4.10 – Razão N/C dos carbonizados dos resíduos BG1, SR e CDR, normalizada com a razão N/C do resíduo original, em função da temperatura de carbonização.....	134
Figura 4.11 – Fracção de N-combustível libertada como N-volátil total e como N-(HCN+NH <sub>3</sub> ), durante a volatilização do carvão US e do resíduo BG1 em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	135
Figura 4.12 – Fracção de N-combustível libertada como HCN e NH <sub>3</sub> , durante a volatilização do carvão US e do resíduo BG1 em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	136
Figura 4.13 – Fracção de N-combustível libertada como N-volátil total e N-(HCN+NH <sub>3</sub> ), durante a volatilização do carvão CC2 e do resíduo BG2 em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	137
Figura 4.14 – Fracção de N-combustível libertada como HCN e NH <sub>3</sub> , durante a volatilização do carvão CC2 e do resíduo BG2 em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	137
Figura 4.15 – Fracção de N-combustível libertada como N-volátil total e N-(HCN+NH <sub>3</sub> ), durante a volatilização do carvão JW e do resíduo SR em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	138
Figura 4.16 – Fracção de N-combustível libertada como HCN e NH <sub>3</sub> , durante a volatilização do carvão JW e do resíduo SR em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	139
Figura 4.17 – Fracção de N-combustível libertada como N-volátil total e N-(HCN+NH <sub>3</sub> ) durante a volatilização do carvão CC1 e do resíduo CDR em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	139
Figura 4.18 – Fracção de N-combustível libertada como HCN e NH <sub>3</sub> , durante a volatilização do carvão CC1 e do resíduo CDR em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	140
Figura 4.19 – Fracção de N-combustível libertada como N-volátil total e N-(HCN+NH <sub>3</sub> ), durante a volatilização do carvão AS e do resíduo RPP em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura.....	141

Figura 4.20 – Fracção de N-combustível libertada como HCN e NH <sub>3</sub> , durante a volatilização do carvão AS e do resíduo RPP em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ), em função da temperatura. ....	141
Figura 4.21 – Influência da fracção de RPPf no combustível na regularidade do caudal de alimentação. ....	144
Figura 4.22 – Influência da fracção de RPPf no combustível na evolução do perfil de temperaturas e emissões gasosas (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	145
Figura 4.23 – Evolução do caudal de alimentação de combustível e perfis de emissões e temperaturas durante a combustão da mistura 60%AS+40%RPPd (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	146
Figura 4.24 – Perfil de temperatura do reactor LFP em função da temperatura e excesso de ar utilizados durante a combustão do carvão AS (Legenda: temperatura leito/excesso de ar). ....	147
Figura 4.25 – Influência da percentagem de RPP no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura =850 °C; excesso de ar 50 %). ....	148
Figura 4.26 – Influência da percentagem de RPP no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura =850 °C, excesso de ar 25 %). ....	148
Figura 4.27 – Influência do excesso de ar no perfil de temperatura do reactor LFP obtido durante a combustão da mistura 80%AS+20%RPPf a 850 °C. ....	149
Figura 4.28 – Influência do excesso de ar no perfil de temperatura do reactor LFP obtido durante a combustão da mistura 60%AS+40%RPPd a 850 °C. ....	149
Figura 4.29 – Comparação do perfil de temperatura do reactor LFP obtido durante a combustão da mistura 60%AS+40%RPPf e da mistura 60%AS+40%RPPd ..... (temperatura =850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	150 150
Figura 4.30 – Influência da temperatura do leito e do excesso de ar no perfil de concentração das emissões gasosas obtido durante a combustão do carvão AS (valores corrigidos para 11 % O <sub>2</sub> ). ....	151
Figura 4.31 – Emissão de NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> e de CO obtida durante a combustão do carvão AS em função da temperatura do leito e excesso de ar. ....	153
Figura 4.32– Influência da temperatura e do excesso de ar no perfil de concentração de CO e SO <sub>2</sub> , obtida durante a co-combustão do carvão AS com o resíduo RPP. ....	154
Figura 4.33 – Concentração de NO <sub>x</sub> formado durante a combustão do carvão AS e do resíduo RPP em função da altura do reactor (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	154
Figura 4.34– Emissão específica de HCN e NH <sub>3</sub> durante a volatilização do carvão AS e do resíduo RPP em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ) em função da temperatura. ....	155
Figura 4.35– Conversão do N-combustível em NO <sub>x</sub> durante a combustão do carvão AS e do resíduo RPP em função da altura do reactor. ....	156
Figura 4.36 – Concentração de N <sub>2</sub> O formado durante a combustão do carvão AS e do resíduo RPP em função da altura do reactor. ....	156

Figura 4.37– Conversão do N-combustível em N <sub>2</sub> O durante a combustão do carvão AS e do resíduo RPP em função da altura do reactor.....	156
Figura 4.38– Emissões finais dadas em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de RPP no combustível. ....	158
Figura 4.39 – Influência da adição de RPP na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	158
Figura 4.40 – Concentração de COV durante a co-combustão da mistura de 60%AS + 40%RPP em função da altura do reactor (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 % e 25 %). ....	159
Figura 4.41 – Influência da adição de RPP na distribuição do mercúrio nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	160
Figura 4.42 – Emissão de CO <sub>2</sub> em função da percentagem de RPP no combustível.....	161
(temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	161
Figura 4.43 – Emissão de CO <sub>2</sub> abatida em função da percentagem de RPP no combustível (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	162
Figura 4.44 – Eficiência da conversão do combustível em função da percentagem de RPP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	162
Figura 4.45 – Curvas cumulativas inferiores de granulometria para os ensaios com 100 % de carvão AS e mistura de 60%AS+40%RPP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	163
Figura 4.46– Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão AS (temperatura =850 °C; excesso de ar = 50 %).....	166
Figura 4.47– Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima da mistura 60%AS+40%RPPd (temperatura =850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	166
Figura 4.48 – Influência da fracção de CDR no combustível na regularidade do caudal de alimentação. ....	167
Figura 4.49 – Evolução do perfil de temperatura durante a combustão de 100 % CDR .....	168
(temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	168
Figura 4.50 – Influência da percentagem (m/m) de CDR no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura =850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	168
Figura 4.51 – Concentração de NO <sub>x</sub> formado durante a combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR em função da altura do reactor.....	169
Figura 4.52– Conversão do N-combustível em NO <sub>x</sub> durante a combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR em função da altura do reactor. ....	170
Figura 4.53 – Emissão específica de HCN e NH <sub>3</sub> durante a volatilização do carvão CC1 e do resíduo CDR em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ) em função da temperatura.....	170
Figura 4.54 – Concentração de N <sub>2</sub> O formado durante a combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR em função da altura do reactor.....	172

Figura 4.55 – Conversão do N-combustível em N <sub>2</sub> O durante a combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR em função da altura do reactor. ....	172
Figura 4.56 – Efeito da adição de CRD nas concentrações de CO, SO <sub>2</sub> e COV em função da altura do reactor. ....	173
Figura 4.57– Emissões finais em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de CDR no combustível. ....	174
Figura 4.58– Influência da adição de CDR na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	175
Figura 4.59 – Influência da adição de CDR na distribuição do cloro nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	176
Figura 4.60– Influência da adição de CDR na distribuição do mercúrio nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	176
Figura 4.61 – Influência da adição de CDR na emissão de CO <sub>2</sub> por unidade de energia.....	177
Figura 4.62 – Influência da percentagem de CDR no combustível na eficiência da conversão de carbono (temperatura =850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	178
Figura 4.63 – Efeito da adição de calcário na conversão do N-combustível em NO <sub>x</sub> e N <sub>2</sub> O durante a ..... co-combustão da mistura 70%CC1+30%CDR em função da altura do reactor.....	178
Figura 4.64– Efeito da adição de cálcio (Ca/S = 2,5) nas concentrações de CO e SO <sub>2</sub> em função da altura do reactor.....	179
Figura 4.65– Influência da adição de cálcio nas emissões globais durante a combustão da mistura 70%CC1+30%CDR (temperatura = 850 °C, excesso de ar = 50 %). ....	179
Figura 4.66 – Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão CC1 e resíduo CDR (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	181
Figura 4.67 – Influência da percentagem (m/m) de BG1 no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	183
Figura 4.68 – Influência da recirculação de cinzas no perfil de temperatura do reactor LFP (combustível: 85%US+15%BG1; temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	183
Figura 4.69 – Concentração de NO <sub>x</sub> formado durante a combustão do carvão US e do resíduo BG1 em função da altura do reactor. ....	184
Figura 4.70 – Conversão do N-combustível em NO <sub>x</sub> durante a combustão do carvão US e do resíduo BG1 em função da altura do reactor. ....	185
Figura 4.71 – Emissão específica de HCN e NH <sub>3</sub> durante a volatilização do carvão US e do resíduo BG1 em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ) em função da temperatura.....	185
Figura 4.72 – Concentração de N <sub>2</sub> O formado durante a combustão do carvão US e do resíduo BG1 em função da altura do reactor. ....	186
Figura 4.73 – Conversão do N-combustível em N <sub>2</sub> O durante a combustão do carvão US e do resíduo BG1 em função da altura do reactor. ....	186



Figura 4.74 – Efeito da adição de BG1 nas concentrações de CO e SO <sub>2</sub> em função da altura do reactor.....	187
Figura 4.75– Emissões globais em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de BG1 no combustível.....	188
Figura 4.76– Influência da adição de BG1 na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	189
Figura 4.77– Influência da adição de BG1 na distribuição do cloro nas diversas fracções de saída (Temperatura = 850°C; Excesso de ar = 50%).....	189
Figura 4.78– Influência da adição de BG1 na distribuição do mercúrio nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	190
Figura 4.79 – Influência da adição de BG1 na emissão de CO <sub>2</sub> por unidade de energia.....	192
Figura 4.80 – Influência da percentagem de BG1 no combustível na eficiência da conversão de carbono (temperatura = 850 °C; excesso de ar= 50 %). ....	192
Figura 4.81– Influência da recirculação das cinzas nas emissões gasosas durante a co-combustão da mistura 85%US+15%BG2 (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 25 %). ....	193
Figura 4.82 – Influência da recirculação das cinzas na eficiência de conversão de carbono durante a co-combustão da mistura 85%US+15%BG2.....	193
Figura 4.83 – Efeito da adição de calcário na conversão do N-combustível em N <sub>2</sub> O durante a co-combustão da mistura 65%US+35%BG1 em função da altura do reactor. ....	194
Figura 4.84 – Efeito da adição de calcário nas emissões globais de CO, N <sub>2</sub> O, NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub> durante a co-combustão da mistura 65%US+35%BG1.....	194
Figura 4.85 – Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão US e resíduo BG1 (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	196
Figura 4.86 – Influência da percentagem (m/m) de BG2 no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	197
Figura 4.87 – Concentração de NO <sub>x</sub> formado durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 em função da altura do reactor.....	198
Figura 4.88 – Conversão do N-combustível em NO <sub>x</sub> durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 em função da altura do reactor. ....	198
Figura 4.89 – Emissão específica de HCN e NH <sub>3</sub> durante a volatilização do carvão CC2 e do resíduo BG2 em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ) em função da temperatura.....	199
Figura 4.90 – Concentração de N <sub>2</sub> O formado durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 em função da altura do reactor.....	199
Figura 4.91 – Conversão do N-combustível em N <sub>2</sub> O durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 em função da altura do reactor. ....	200
Figura 4.92 – Efeito da adição de BG2 nas concentrações de CO SO <sub>2</sub> e COV em função da altura do reactor.....	201

Figura 4.93– Emissões globais em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de BG2 no combustível.....	202
Figura 4.94– Influência da adição de BG2 na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	202
Figura 4.95 – Influência da adição de BG2 na distribuição do cloro nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	203
Figura 4.96 – Influência da adição de BG2 na distribuição do mercúrio nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	203
Figura 4.97– Influência da adição de BG2 emissão de CO <sub>2</sub> por unidade de energia.....	205
Figura 4.98 – Influência da percentagem de BG2 no combustível na eficiência da conversão de carbono a CO <sub>2</sub> (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	205
Figura 4.99 – Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão CC2 e resíduo BG2 (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	207
Figura 4.100 – Influência da percentagem (m/m) de SR no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	208
Figura 4.101 – Concentração de NO <sub>x</sub> formado durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR em função da altura do reactor. ....	209
Figura 4.102 – Concentração de N <sub>2</sub> O formado durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR em função da altura do reactor. ....	209
Figura 4.103 – Emissão específica de HCN e NH <sub>3</sub> durante a volatilização do carvão JW e do resíduo SR em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ) em função da temperatura. ....	210
Figura 4.104 – Conversão do N-combustível em NO <sub>x</sub> durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR em função da altura do reactor.....	210
Figura 4.105 – Conversão do N-combustível em N <sub>2</sub> O durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR em função da altura do reactor.....	211
Figura 4.106 – Efeito da adição de SR nas concentrações de CO e SO <sub>2</sub> em função da altura do reactor.....	212
Figura 4.107 – Aglomerados formados durante a combustão do carvão JW em ensaios com baixo excesso de ar.....	213
Figura 4.108– Emissões globais em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de SR no combustível. ....	213
Figura 4.109– Influência da adição de SR na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída. ....	214
Figura 4.110– Influência da adição de SR emissão de CO <sub>2</sub> por unidade de energia.....	215
Figura 4.111 – Influência da percentagem de SR no combustível na eficiência da conversão de carbono a CO <sub>2</sub> .....	216
Figura 4.112 – Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão JW e resíduo SR (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).....	217

## ÍNDICE DE QUADROS

### Capítulo 1

Quadro 1.1 – Quantidades e destinos do carvão importado [DGE, 2001, 2002].	3
Quadro 1.2 – Balanço/Fluxo anual do carbono: (+) emitido para a atmosfera; (-) absorvido da atmosfera [Collares-Pereira, 1998].	5
Quadro 1.3 – Gases de efeito de estufa normalmente libertados durante a combustão de carvão [Houghton et al., 1990; EPA, 2002].	6
Quadro 1.4 – Quantidade e potencial energético dos resíduos relativamente ao carvão.	11

### Capítulo 3

Quadro 3.1 – Características da balança Sartorius U3600P.	94
Quadro 3.2 – Especificações das micro-balanças TGA7 e Setsys.	95
Quadro 3.3 – Cotas de colocação dos termopares ao longo do reactor.	97
Quadro 3.4 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão AS com o resíduo RPP.	101
Quadro 3.5 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão CC1 com o resíduo CDR.	102
Quadro 3.6 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão US com o resíduo BG1.	102
Quadro 3.7 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão CC2 com o resíduo BG2.	102
Quadro 3.8 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão JW com o resíduo SR.	103
Quadro 3.9 – Especificações do analisador de N <sub>2</sub> O.	105
Quadro 3.10 – Especificações do analisador Horiba modelo CMA-680.	108
Quadro 3.11 – Especificações do analisador Telegan, modelo Autofim II.	110
Quadro 3.12 – Especificações do eléctrodo de NH <sub>3</sub> .	113
Quadro 3.13 – Especificações do eléctrodo de cianeto.	114
Quadro 3.14– Resultados da análise imediata aos combustíveis.	118
Quadro 3.15– Resultados da análise elementar aos combustíveis.	119
Quadro 3.16– Resultados da análise ao teor de Ca e Hg dos combustíveis.	119
Quadro 3.17– Constituição da areia utilizada no leito.	121

**Capítulo 4**

Quadro 4.1 – Repetibilidade da medição da velocidade de volatilização do resíduo BG1, para as três temperaturas estudadas. ....	123
Quadro 4.2 – Repetibilidade da medição da reactividade do carbonizado do carvão JW, preparado a 800 °C, com o O <sub>2</sub> , para três temperaturas compreendidas entre a gama estudada. ....	125
Quadro 4.3 – Repetibilidade da medição da energia de activação e do factor pré-exponencial, da reacção do carbonizado do carvão JW, preparado a 800 °C, com o O <sub>2</sub> . ....	126
Quadro 4.4 – Parâmetros cinéticos dos resultados experimentais de determinação da reactividade dos diferentes carbonizados. ....	129
Quadro 4.5 – Repetibilidade da medição da fracção do N-combustível se liberta como HCN, durante a volatilização do carvão CC1. ....	131
Quadro 4.6 – Repetibilidade da medição da fracção do N-combustível que se liberta como NH <sub>3</sub> , durante a volatilização do carvão CC1. ....	132
Quadro 4.7 – Repetibilidade associada aos valores medidos experimentalmente, nomeadamente concentrações de gases e temperaturas, nos ensaios de combustão de carvão AS (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 25 %). ....	143
Quadro 4.8 – Comparação das massas volúmicas do carvão AS e do resíduo RPP. ....	144
Quadro 4.9 – Valores de emissão para a atmosfera de poluentes gasosos resultantes da combustão do carvão AS e do resíduoBG1, expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O <sub>2</sub> nos gases de combustão. ....	160
Quadro 4.10 – Diâmetro médio das cinzas obtidas dado por d <sub>50</sub> . ....	164
Quadro 4.11 – Limites de alguns constituintes/características das cinzas impostos pela Norma EN 450. ....	164
Quadro 4.12 – Teores de carbono e enxofre nas cinzas obtidas. ....	165
Quadro 4.13 – Valores de Emissão para a atmosfera de poluentes gasosos resultantes da combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O <sub>2</sub> nos gases de combustão. ....	175
Quadro 4.14 – Diâmetro médio das cinzas obtidas dado por d <sub>50</sub> . ....	180
Quadro 4.15 – Teores de C, S e Cl nas cinzas obtidas (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	180
Quadro 4.16 – Valores de emissão para a atmosfera de poluentes gasosos resultantes da combustão do carvão CC2 e da lama BG2 expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O <sub>2</sub> nos gases de combustão. ....	191
Quadro 4.17 – Teores de carbono, enxofre e cloro nas cinzas obtidas (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %). ....	195
Quadro 4.18 – Valores de emissão para a atmosfera de poluentes gasosos resultantes da combustão do carvão CC2 e da lama BG2 expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O <sub>2</sub> nos gases de combustão. ....	204
Quadro 4.19 – Diâmetro médio das cinzas obtidas dado por d <sub>50</sub> . ....	206

Quadro 4.20 – Teores de carbono, enxofre e cloro nas cinzas obtidas (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).	206
Quadro 4.21 – Valores de emissão para a atmosfera de poluentes gasosos, resultantes da combustão do carvão JW e do resíduo SR, expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O <sub>2</sub> nos gases de combustão.	214
Quadro 4.22 – Teores de carbono e enxofre nas cinzas obtidas.	216

### **Anexo B**

Quadro B.1 – Valores Limites de Emissão para a atmosfera relativa ao regime geral de queima de combustíveis [Portaria n.º 286/93 de 12 de Março de 1993].	251
Quadro B.2 – Valores Limites de Emissão para a atmosfera relativa à queima de combustíveis sólidos em grandes instalações (> 50MWt) [DL n.º 178/2003 de 5 de Agosto de 2003].	251
Quadro B.3 – Valores Limites de Emissão para a atmosfera relativa à incineração de resíduos [Directiva 76/CE/2000 do Parlamento Europeu e do Conselho de 4 de Dezembro de 2000]	252

### **Anexo C**

Quadro C.1 – Valores Limite de Emissão para a atmosfera de poluentes gasosos para a combustão de carvão, para a combustão de resíduos e para a co-combustão de carvão com resíduos em leito fluidizado.	253
---	-----

## CAPITULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos cem anos o recurso aos combustíveis fósseis – petróleo, carvão e mais recentemente ao gás natural – como fontes de produção de energia, proporcionou um rápido crescimento económico, científico e técnico. No entanto, duas questões se colocam à utilização deste tipo de recursos: primeiro, a consciencialização de que se tratam de bens finitos e, portanto, não se renovam à escala de tempo a que são consumidos; segundo, que o ambiente poderá não ter capacidade para absorver o crescente impacto dos poluentes gerados aquando da sua conversão. Ao ritmo de consumo actual, as reservas de petróleo durarão no máximo mais 50 anos, as de gás natural 100 anos e as de carvão cerca de 230 anos [EIA/DOE, 2002].

O rápido crescimento económico registado nas últimas décadas promoveu a melhoria das condições de vida. No entanto, têm sido identificadas consequências negativas daqui resultantes. O crescimento desequilibrado de grandes aglomerados populacionais, por um lado, e por outro, o desenvolvimento de uma mentalidade consumista como estilo de vida. Estas duas questões desaguam numa outra: a problemática da geração e acumulação de resíduos urbanos.

#### 1.1 CONSUMO E PRODUÇÃO DE ENERGIA EM PORTUGAL

Numa rápida análise aos consumos de energia primária (Figura 1.1) conclui-se que o país depende fortemente da importação de energia “fóssil”, uma vez que não dispõe deste tipo de recursos em quantidade e/ou qualidade suficiente, constituindo esta cerca de 85 % do total consumido.

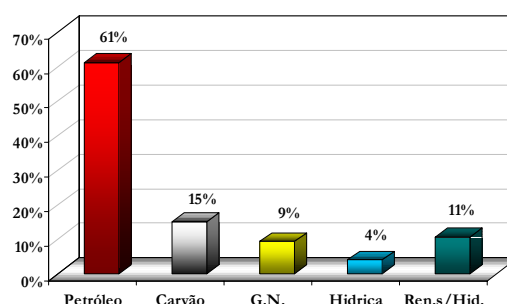


Figura 1.1 – Consumo relativo de energia primária em Portugal por tipo de fonte em 2000 [DGE 2002].

As fontes primárias de energia de natureza renovável, incluindo a hídrica, representam cerca de 15 % do total, correspondendo à fracção de energia primária não importada.

Como se pode verificar na Figura 1.2, a evolução do consumo de energia primária do país tende a aumentar.

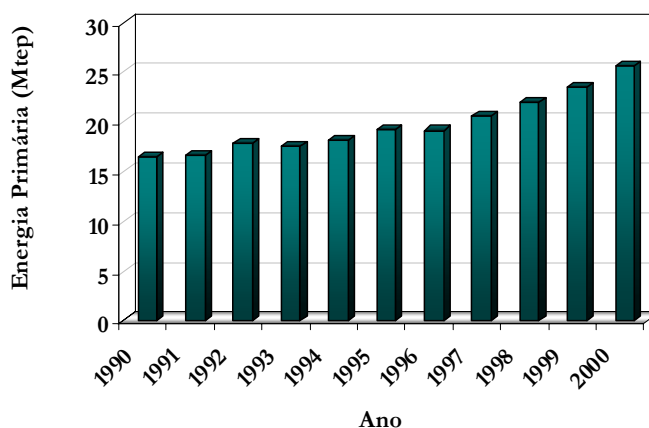


Figura 1.2 – Variação do consumo de energia primária em Portugal [DGE 2002].

Este aumento, nos últimos anos, baseou-se sobretudo na introdução do gás natural em Portugal.

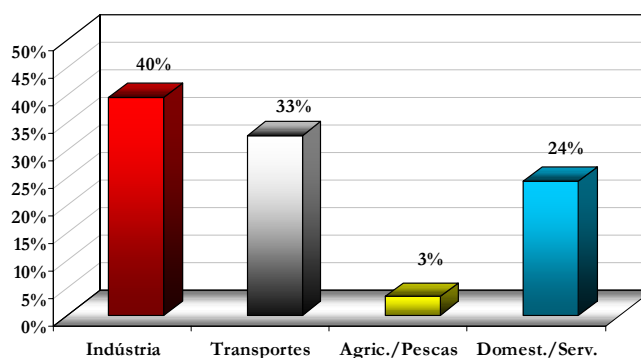


Figura 1.3 – Energia primária em Portugal por sector de actividade em 2000 [DGE 2002].

Só o Sector Industrial consome cerca de 40 % da energia primária disponível, seguindo-se o sector dos transportes com 33 % (ver Figura 1.3).

A produção de energia eléctrica em Portugal baseia-se sobretudo nos combustíveis fósseis, como pode ser verificado na Figura 1.4. Embora com algumas oscilações, cerca de 70 % da

energia eléctrica é produzida através daqueles recursos e aproximadamente 30 % por via hídrica, nos anos mais favoráveis em que a precipitação atinge valores elevados.

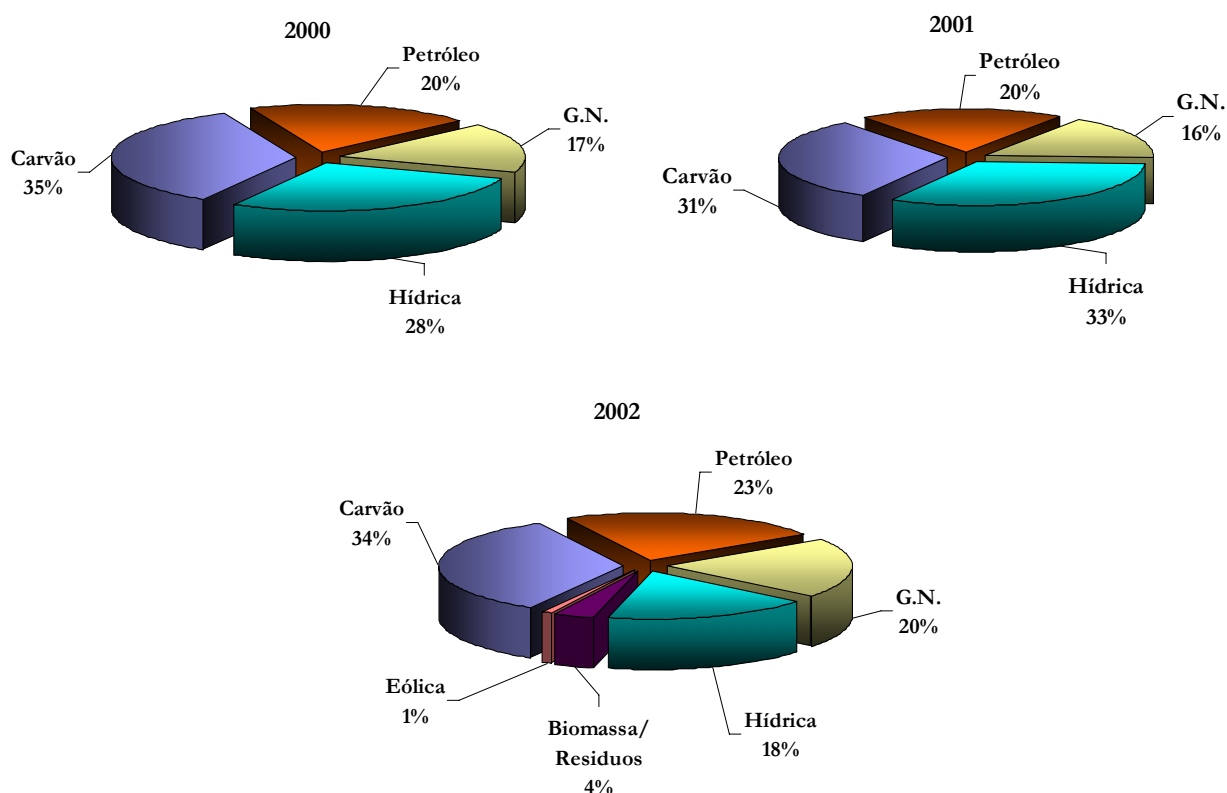


Figura 1.4 – Produção bruta de energia eléctrica em Portugal nos anos 2000, 2001 e 2002 [DGE, 2001, 2002, 2003].

Ainda analisando os dados apresentados na Figura 1.4, Cerca de 30 a 35 % da electricidade produzida advém da utilização de carvão, pelo que, este recurso ainda assume uma importância vital no nosso sistema energético, sendo de prever um tempo de vida ainda longo em termos de utilização. Por outro lado, verifica-se que apenas a partir do ano 2002 se começou a produzir energia eléctrica a partir de biomassa/resíduos e que esta componente representa apenas 4 % do total.

Quadro 1.1 – Quantidades e destinos do carvão importado [DGE, 2001, 2002].

	1998	1999	2000	2001
<b>Siderurgia</b>	471	482	493	92
<b>Cimenteiras</b>	473	380	484	287
<b>Centrais Termoelectricas</b>	4148	5263	5171	4785
<b>TOTAL:</b>	5092	6125	6148	5164
			unidades:	10 <sup>6</sup> kg.



No quadro 1.1 são apresentadas as quantidades e aplicações do carvão utilizado no país. Portugal consome cerca de  $5 \text{ a } 6 \times 10^9$  kg de carvão anualmente. Deste carvão, entre 80 a 85 % é consumido nas centrais termoelétricas, para produção de energia eléctrica, e o restante é utilizado na indústria siderúrgica e nas cimenteiras.

O carvão consumido no país é originário, sobretudo, da África do Sul e da Colômbia, representando estes dois países cerca de 70 a 80 % do total importado. Os EUA representam cerca de 10 % do total e países como, por exemplo, a Indonésia, Austrália, Canadá, Rússia, Noruega e Venezuela contribuem aproximadamente com 10 %.

Estes dados podem ser visualizados na Figura 1.5.

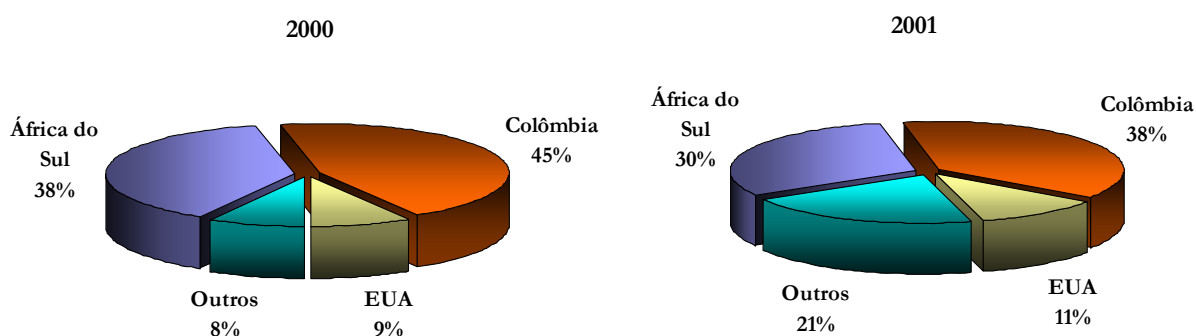


Figura 1.5 – Origem das importações nacionais de carvão em 2000 e 2001 [DGE, 2001, 2002].

## 1.2 OS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E O BALANÇO DO CARBONO

Existe, como já foi referido, uma tendência para o crescimento no consumo de energia, da qual, cerca de 85 %, é obtida por termoconversão de combustíveis fósseis (Figura 1.1). Nos outros países industrializados este valor assume a mesma ordem de grandeza [EIA/DOE, 2002].

Globalmente, pensa-se ter vindo a chegar a uma situação em que as consequências da poluição atmosférica, à escala local e regional, por exemplo chuvas ácidas e doenças respiratórias, tendem a agravar-se. Por outro lado, ultimamente tem-se vindo a dar cada vez mais prioridade à questão do efeito de estufa [Quioto, 1997], cujo impacto é sentido à escala planetária através do aumento de temperatura média do planeta. Algumas correlações entre a concentração de gases com efeito estufa e a temperatura são apresentadas na literatura [Haughton e Woodwell, 1989]. O facto de, ao longo deste século, se ter alterado o teor de  $\text{CO}_2$  de 280 ppm para os actuais 365 ppm, faz sobressair a influência da intervenção humana no balanço/fluxo do Carbono para a atmosfera [Collares-Pereira, 1998].

No Quadro 1.2 é apresentado este balanço anual, cujo resultado global mostra que se envia mais carbono para a atmosfera, do que o que a fotossíntese e o oceano são capazes de transformar, ou, absorver.

*Quadro 1.2 – Balanço/Fluxo anual do carbono: (+) emitido para a atmosfera; (-) absorvido da atmosfera [Collares-Pereira, 1998].*

<b>Origem do Fluxo</b>	<b>Fluxo do Carbono (10<sup>9</sup> ton)</b>
Combustíveis Fósseis	+ 5
Respiração das Plantas	+ 50
Fotossíntese	- 100
Desflorestação	+ 2
Respiração dos Solos	+ 50
Oceanos – difusão para a atmosfera	+100
Oceanos – difusão da atmosfera	-104
<b>TOTAL</b>	<b>+ 3</b>

Para além do CO<sub>2</sub>, outros gases de efeito de estufa (GEE) resultantes da combustão poderão ser emitidos. O Quadro 1.3 apresenta as características dos principais GEE. O potencial de efeito de estufa de um gás depende, não só da sua concentração atmosférica, como também, da sua capacidade de absorção de radiação infravermelha.

Pode ser verificado, que uma molécula de metano (CH<sub>4</sub>) tem um potencial radiativo equivalente a 21 moléculas de CO<sub>2</sub> e que o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) apresenta um potencial 206 vezes superior ao CO<sub>2</sub>. Isto significa que, embora sejam muito inferiores as emissões destas substâncias relativamente às de CO<sub>2</sub>, o seu efeito não pode ser desprezado.

O aumento da eficiência na produção da energia e no consumo final desta, poderá minimizar em parte a génese de poluentes. No entanto, estas políticas já estão bem interiorizadas nos países desenvolvidos, onde a prazo, outros tipos de abordagem terão de ser implementados.

Urge, portanto, tomar medidas no sentido de substituir gradualmente os combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis, causadoras de menor impacto ambiental, até porque, este é um caminho naturalmente pré-traçado e condicionado pela quantidade finita daqueles recursos.

Quadro 1.3 – Gases de efeito de estufa normalmente libertados durante a combustão de carvão [Houghton et al., 1990; EPA, 2002].

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O
<b>Concentração pré-industrial (1750-1800)</b>	280 ppmv	0,8 ppmv	0,288 ppmv
<b>Concentração actual na atmosfera (1998)</b>	365 ppmv	1,745 ppmv	0,314 ppmv
<b>Taxa de aumento anual na atmosfera<sup>a</sup></b>	1,5 <sup>b</sup>	0,007 <sup>b</sup>	0,0008
<b>Tempo de vida na atmosfera</b>	-	10 anos	150 anos
<b>Potencial radiativo (relativamente ao CO<sub>2</sub>) por mole</b>	1	21	206

<sup>a</sup> Calculada no período de 1990 a 1999.

<sup>b</sup> A taxa flutuou entre 0,9 e 2,8 ppm por ano para o CO<sub>2</sub> e entre 0 e 0,013 ppm por ano para o CH<sub>4</sub> no período de 1990 a 1999.

### 1.3 A PRODUÇÃO DE RESÍDUOS URBANOS EM PORTUGAL

#### 1.3.1 Lamas residuais urbanas

As lamas residuais urbanas (LRU) resultam do processo de purificação das estações de tratamento de águas residuais (ETAR). A rede de cobertura nacional tem vindo a alargar-se, pelo que, a produção deste tipo de resíduos tende a crescer (Figura 1.6).

Outro factor contribuirá, também, para este incremento no futuro, devido às imposições mais exigentes no processo de tratamento de águas, trazidas pela Directiva Europeia (98/15/EC) que regula esta temática.

Apesar de ter um grande potencial de aplicação como regularizador dos solos, este tipo de resíduos encontra-se, muitas vezes, contaminado com metais pesados, agentes biológicos, ou, substâncias orgânicas tóxicas. Como consequência, a reciclagem não se torna viável e a tendência é a deposição em aterro de cada vez maiores quantidades de LRU, como se pode verificar na Figura 1.6.

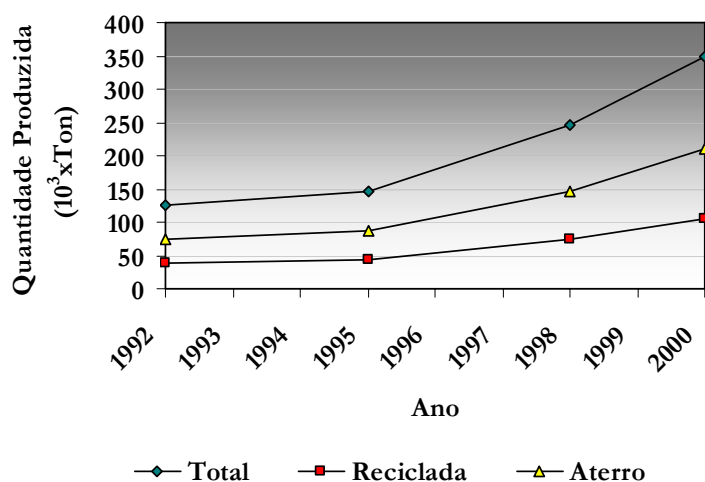


Figura 1.6 – Produção e destino das LRU em Portugal [EEA, 2002].

Neste momento, os limites máximos dos níveis de contaminantes nas lamas, para incorporação nos solos, estão a ser revistos, para valores mais restritivos, o que implicará uma diminuição da disposição das lamas por aquela via. Como alternativa, surge o aproveitamento térmico por combustão, uma vez que, também por imposição comunitária, (Directiva 1999/31/EC) o recurso à deposição em aterro tende a diminuir quando o resíduo possuir alguma possibilidade de aproveitamento energético.

### 1.3.2 Resíduos sólidos urbanos

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) constituem um dos mais importantes problemas ambientais da actualidade, nas sociedades desenvolvidas. A questão prende-se, pela necessidade de tratar a grande, e crescente, quantidade de resíduos que se produzem e que, pela sua simples acumulação, se tornam numa grave ameaça para o ambiente e para a saúde pública.

Na Figura 1.7 pode-se verificar a tendência crescente da produção de RSU em Portugal, desde 1990, bem como o destino final que se lhes tem dado, desde 1995.

O Plano estratégico dos resíduos sólidos urbanos [PERSU, 1997] veio estabelecer seis prioridades para a gestão dos RSU. Destas, salientam-se a segunda prioridade: necessidade de reconversão das lixeiras; confinamento de RSU e a sua valorização energética, e a quarta prioridade: reciclagem multimaterial e orgânica.

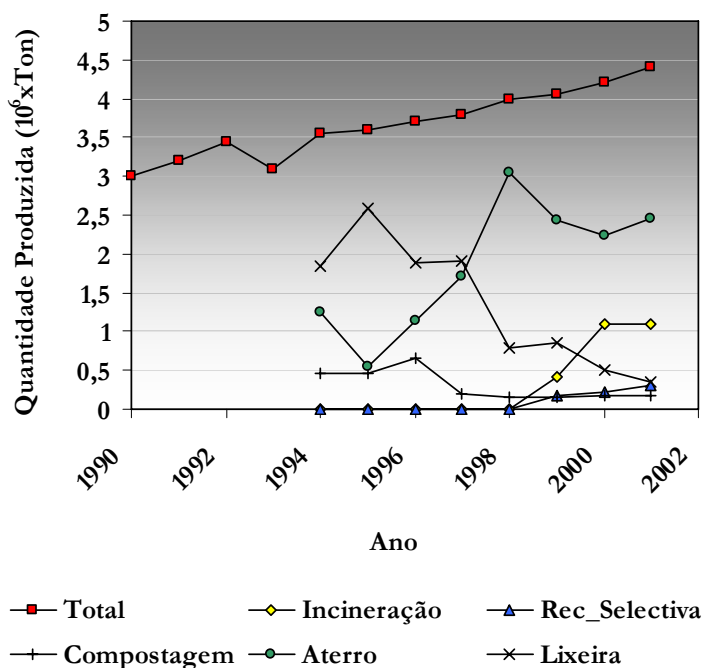


Figura 1.7 – Produção e destino dos RSU em Portugal [REA 2001, 2002].

Na Figura 1.7 observa-se que a quantidade de RSU, encaminhados para aterro e incineração, aumentou significativamente, desde 1997, muito à custa do encerramento progressivo das tradicionais lixeiras a céu aberto, responsáveis, até àquela data, pelo destino de mais de 50 % dos RSU produzidos. Actualmente, recorre-se principalmente aos aterros sanitários (contribuição relativa superior a 50 %), por apresentarem custos imediatos relativamente mais baixos, quando comparados com outros sistemas de tratamento [Martinho 1998]. A reciclagem, por meio de recolha selectiva, não constitui ainda um hábito bem implantado, não ultrapassando os 10 % do total de RSU gerados no país.

Convém ainda salientar o facto, de que a simples deposição dos RSU, em aterro controlado, constituir um factor de desperdício de recursos, por um lado, (a recuperação de materiais e energia é muito baixa), e por outro, implicar um uso de grandes áreas de terrenos que ficam inviabilizados para uma utilização mais nobre.

O reconhecimento da importância destes problemas encontra-se, aliás, sublinhada na Directiva nº 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril relativa à deposição de resíduos em aterros, cuja transposição para o ordenamento jurídico interno originou o Decreto-Lei nº 152/2002 de 23 de Maio. O objectivo é consolidar a estratégia nacional e comunitária relativa aos resíduos e a consequente política de redução, valorização e tratamento, de forma que seja depositada em aterro uma quantidade de resíduos progressivamente menor.

## 1.4 RESÍDUOS DE MADEIRA E BIOMASSA

Este tipo de materiais pode resultar de “*palletes*” usadas, de madeiras utilizadas nas cofragens e outros processos da construção, de desperdícios das serrações, ou serem oriundas do sector agrícola, como resultantes das podas e corte de árvores, vinhas, limpeza de matas, etc.

Segundo um estudo desenvolvido por um grupo de trabalho sobre biomassa florestal [Grupo de trabalho, 2001], a quantidade de material disponível anualmente representa um total de  $2,2 \times 10^6$  toneladas, correspondendo a um potencial de aplicação com fins de valorização energética a cerca de 110 MWe de potência eléctrica instalada, podendo, se aplicadas na totalidade, produzir até cerca de 230 MWe.

Ao contrário de outras fontes energéticas endógenas e renováveis, como por exemplo a solar, a eólica, ou, a hídrica, a utilização de biomassa como recurso energético numa central termoeléctrica tem a vantagem de possibilitar uma utilização contínua, de acordo com o projecto de funcionamento de até 8.000 horas anuais, com capacidades de geração de energia muito superiores àquelas fontes, de funcionamento mais intermitente.

As possibilidades de aplicação passam pelas centrais termoeléctricas existentes, pela queima em fornos, em instalações de cogeração existentes, ou, em novas centrais e unidades a construir.

Esta oportunidade só será possível se forem criadas bases económicas, que permitam a sua viabilidade, e se forem transpostas algumas limitações existentes, a seguir apresentadas:

- necessidade de acordo quanto ao ponto de compromisso, entre a quantidade de biomassa retirada (para minimização de riscos de incêndio e maximização de produção imediata) e a quantidade que fica para equilíbrio e protecção dos solos;
- definição e implementação de uma estratégia de gestão coordenada da floresta, com uma dimensão suficiente, que permita um desenvolvimento sustentável;
- estabilização do circuito oferta/procura de modo a assegurar o fornecimento do recurso biomassa;
- incentivos económicos à utilização do recurso biomassa, através da tarifa verde utilizada para as outras fontes renováveis;
- implantação de uma logística dotada de recursos humanos e equipamentos, apropriados às características das áreas florestais.

A proximidade geográfica da madeira tem sido apontada, como o principal determinante em termos de custos do material para o utilizador final [Noon e Daly, 1996] e raios de acção máximos entre 120 e 160 km têm sido referidos [Davidson, 1999].

## 1.5 POTENCIAL UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

Este tipo de resíduos, RSU/CDR e LRU, são considerados, tal como a biomassa, fontes renováveis de energia. Por outro lado, as emissões de CO<sub>2</sub>, resultantes da sua combustão, são consideradas neutras, não sendo contabilizadas para o efeito de estufa. Isto acontece porque o carbono que se liberta para a atmosfera, durante a sua combustão, corresponde exactamente à quantidade que foi absorvida da atmosfera, durante o processo de fotossíntese, pela vegetação que, de um modo ou de outro, lhes deu origem. No entanto, esta linha de pensamento só será válida se estiver baseada numa política de sustentabilidade que permita repor a vegetação, de modo equilibrado, de modo a poder desempenhar eficientemente o seu papel essencial, como fonte sumidora de carbono.

Outra vantagem, deste tipo de aproveitamento, consiste na redução da dependência energética externa e na diversificação das fontes de energia. Por outro lado, permite reduzir bastante o volume de resíduos enviado para aterro e a necessidade física de ocupação de terrenos.

Utilizando um cálculo simples, envolvendo as quantidades de resíduos disponíveis e o conteúdo energético (PCI) dos mesmos, podemos estimar o potencial da sua aplicação para combustão, relativamente ao carvão utilizado para produção de energia eléctrica.

No Quadro 1.4 são apresentadas as quantidades de resíduos anuais disponíveis e a sua significância energética bruta, relativamente ao carvão utilizado para produção de energia eléctrica.

As  $2200 \times 10^6$  kg de biomassa disponíveis anualmente [Grupo de trabalho, 2001], representam mais de 20 % da energia primária do carvão. A quantidade de RSU depositada em aterro, em 2002, foi de  $2500 \times 10^6$  kg [REA 2001] e potencialmente, representa também mais de 20 % da energia primária do carvão. Finalmente, a quantidade de LRU depositada em aterro, em 2000 [EEA, 2002], poderia substituir cerca de 2 % do carvão utilizado para a produção de electricidade.

Tudo somado, significa que o potencial energético destes resíduos poderia, em termos teóricos, substituir cerca de 50 % do carvão importado para produzir energia eléctrica.

*Quadro 1.4 – Quantidade e potencial energético dos resíduos relativamente ao carvão.*

	<b>Quantidade/ano (10<sup>3</sup> ton)</b>	<b>tep/ton<sup>a, b</sup></b>	<b>tep/ano</b>	<b>% tep carvão</b>
<b>Biomassa</b>	2200	0,33	<b>736</b>	<b>23,3</b>
<b>RSU</b>	2500	0,29	<b>725</b>	<b>23,0</b>
<b>LRU</b>	210	0,29	<b>61</b>	<b>1,9</b>
<b>Carvão</b>	5000	0,6308 <sup>c</sup>	<b>3154</b>	-

<sup>a</sup> PCI considerados: Biomassa 14 MJ/kg; RSU 12 MJ/kg; LRU 12 MJ/kg..

<sup>b</sup> 1 tep = 10<sup>7</sup> kcal.

<sup>c</sup> Fonte: DGE [2002].

## 1.6 VANTAGENS DA CO-COMBUSTÃO vs MONO-COMBUSTÃO DE RESÍDUOS

A co-combustão de resíduos pode ser realizada em instalações, já existentes, que operem com combustíveis sólidos como, por exemplo, o carvão. As possíveis adaptações nos sistemas de alimentação e tratamento de gases, que poderiam ser necessárias para a co-combustão de limitadas quantidades de resíduos, representam uma pequena fracção dos custos associados à construção de uma nova instalação de mono-combustão dedicada, que teria que ter uma dimensão crítica mínima para ser economicamente viável (100-150 MW<sub>t</sub>). Por outro lado, na co-combustão os resíduos são encarados como um combustível auxiliar. Deste modo, a instalação não fica dependente das variações sazonais das quantidades e qualidade dos resíduos e o combustível principal assegura uma alimentação contínua e regular, garantindo a estabilidade da combustão.

Outra vantagem da opção pela co-combustão com carvão, é que esta promove directamente a redução da utilização de combustíveis fósseis e consequentemente as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

A co-combustão é perfeitamente compatível com o aparecimento de técnicas/métodos alternativos de tratamento de resíduos mais baratos, ou, mais eficientes, o mesmo não se passando com a operação numa instalação especialmente construída para a queima de resíduos.



## 1.7 A COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

### 1.7.1 A técnica de combustão em leito fluidizado

Fazendo passar, no sentido ascendente, um fluido através de um leito estático de partículas, o escoamento realiza-se pelos interstícios dos sólidos. Para um caudal de fluido baixo, as partículas permanecem estáticas e o leito considera-se fixo. Se a velocidade do fluido for incrementada gradualmente, o atrito de superfície sobre as partículas aumenta, até igualar o seu peso aparente (peso real menos a impulsão), anulando a componente vertical. Nestas condições, os sólidos têm tendência a colocarem-se de maneira a oferecer uma menor resistência ao fluxo e o leito começa a expandir, até assumir a forma mais estável e solta de empilhamento [Coulson e Richardson, 1968].

A partir daquele momento, qualquer aumento adicional na velocidade do fluido tem como consequência, a separação das partículas umas das outras, ficando completamente livres e sustentadas. Diz-se então, que o leito está incipientemente fluidizado. Esta velocidade designa-se como velocidade mínima de fluidização.

Se o fluido for um líquido, o leito continua a expandir-se à medida que a velocidade aumenta, mantendo um carácter uniforme. No entanto, se o fluido for um gás, como é o caso da combustão, formam-se duas fases distintas: a fase densa, ou, de emulsão e a fase leve, ou, de bolhas. Com a fase de bolhas a passar por entre a fase densa, o sistema assemelha-se muito a um líquido em ebulição, conferindo-lhe as propriedades singulares que o caracterizam.

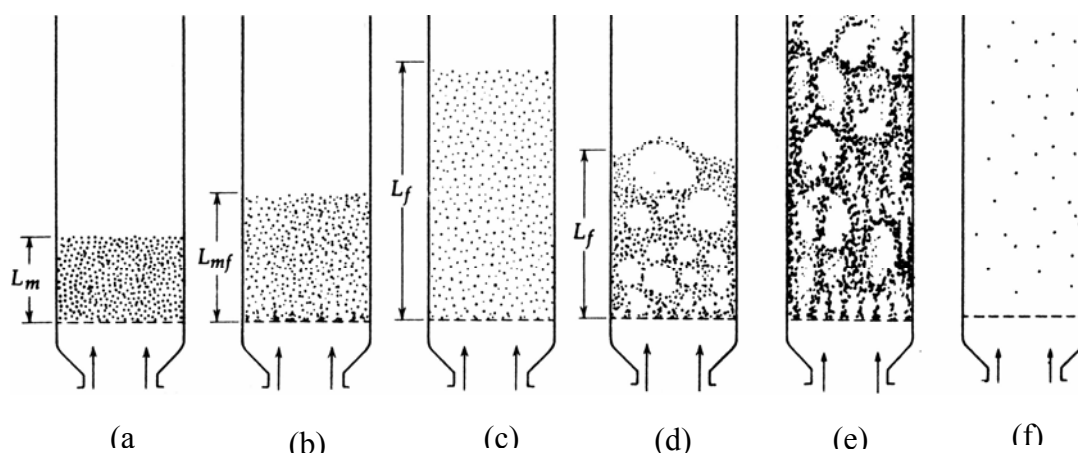


Figura 1.8 – Vários regimes de fluidização (Kuni e Levenspiel, 1991): (a) leito fixo; (b) velocidade mínima de fluidização; (c) fluidização uniforme; (d) fluidização borbulhante; (e) fluidização turbulenta; (f) transporte pneumático.

Existem vários regimes de fluidização, resultantes da dimensão do valor da velocidade do gás, que estão esquematizados na Figura 1.8.

A variação da queda de pressão com a velocidade do gás, comporta-se da forma descrita pela Figura 1.9, onde também se pode observar os três principais regimes de combustão em leito de partículas inertes. Para velocidades suficientemente elevadas ocorre transporte pneumático de partículas (caso 3), pelo que, deverão ser recirculadas (recuperadas e introduzidas novamente no leito) para manter um sistema estável. Vários são os tipos de comportamento dum leito fluidizado, dependendo não só da velocidade superficial mas também do tipo de partículas (densidade, forma e sua dimensão) [Geldart, 1986; Howard, 1983; Kuni e Levenspiel, 1991].

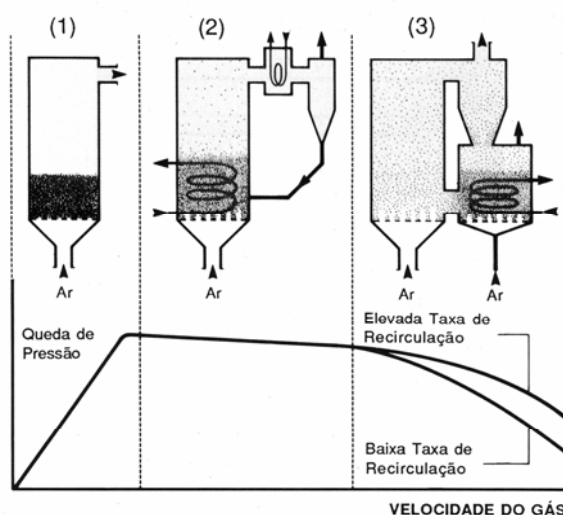


Figura 1.9 – Queda de pressão no leito em função da velocidade do gás de fluidização e dos três principais regimes de combustão em leito de partículas inertes: (1) leito fixo; (2) leito fluidizado borbulhante; (3) leito fluidizado circulante;

O uso da técnica de leito fluidizado remonta à década de vinte do século passado, aplicada na gaseificação de carvão, atribuindo-se a Fritz Winkler o desenvolvimento do processo [Podolski, 1984]. No entanto, foi só a partir 1940 que se diversificaram as suas aplicações como, por exemplo, no “*cracking*” catalítico, em processos de secagem, no tratamento de sulfuretos nos minérios, no fabrico de acrilonitrilo, na síntese de polietileno, entre outras aplicações [Geldart, 1986]. No entanto, só a partir de 1970 é que se começou a reconhecer as vantagens da combustão em leito fluidizado, sobretudo devido às baixas temperaturas de operação (800-900 °C) e à possibilidade de retenção de SO<sub>2</sub>, através do uso de adsorventes

directamente no leito, evitando a necessidade de dispendiosos equipamentos de dessulfurização dos gases de exaustão.

A combustão em leito fluidizado apresenta algumas vantagens em relação aos outros sistemas de combustão. Na literatura sobre este tema, são frequentemente referidas as suas mais valias [Botterill, 1975; Radovanović, 1985; Kuni e Levenspiel, 1991; Takeshita, 1994; Leckner, 1996; Béer, 2000], que se resumem em seguida:

- boa mistura de sólidos;
- grande área superficial das partículas exposta ao fluido;
- altas taxas de transferência de massa e calor entre a fase sólida e a fase gasosa;
- coeficientes de transferência de calor elevados, o que permite operar com permutadores mais compactos;
- permite a libertação de elevados fluxos de energia térmica, até  $3 \text{ MW/m}^2$  de área do leito (LFB), permitindo também instalações mais compactas;
- condições isotérmicas axialmente e radialmente permitindo um controlo de operação simples e fiável;
- grande inércia térmica (devida à presença de grande quantidade de material inerte no leito) que amortece flutuações de temperatura devido a reacções fortemente exotérmicas;
- permite a adição de adsorventes de  $\text{SO}_2$  directamente ao leito;
- baixa temperatura de operação na gama  $800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$  que permite maximizar a eficiência dos adsorventes de  $\text{SO}_2$ , reduzir simultaneamente as emissões de  $\text{NO}_x$ , minimização de problemas relacionados com as cinzas (aglomerações, incrustações, deposições) e ainda permite poupar no tipo de material de construção;
- apresenta uma grande flexibilidade em relação ao tipo de combustível com que pode operar, permitindo a operação com combustíveis com teor elevado de cinzas e humidade;
- o tempo de residência elevado das partículas no leito, assegura a conversão completa dos combustíveis mais “difíceis”;
- Não necessita de pulverização do combustível, pelo que, apresenta custos de preparação do combustível mais baixos.

No entanto, algumas desvantagem ou limitações têm sido apontadas a esta tecnologia:

- possível erosão, das superfícies de transferência de calor e dos componentes que suportam os sólidos, por abrasão;
- dificuldade de descrever matematicamente o fluxo dos gases, dado os desvios ao comportamento de reactor tipo pistão;
- sólidos muito friáveis sofrem bastante atrito e são elutriados nos gases de combustão;
- alguns combustíveis produzem cinzas com temperaturas de fusão baixas (700-800°C) provocando aglomerações no leito levando à desfluidização (ver página 68).
- emissões mais elevadas de  $N_2O$ , devido à operação a temperaturas mais baixas. Este gás é considerado como potencial destruidor da camada de ozono e tem elevado potencial de efeito de estufa;
- maior necessidade de potência associada aos ventiladores de ar, devido à queda de pressão registada na placa distribuidora de ar e no próprio leito.

Apesar destas desvantagens, que tecnicamente podem ser eliminadas, ou pelo menos, minimizadas, as suas vantagens em termos de flexibilidade e eficiência de utilização de combustíveis mais difíceis de transformar, como é o caso de alguns resíduos, tornam esta tecnologia bastante atractiva para a co-combustão.

### 1.7.2 A formação de poluentes durante a combustão em leito fluidizado

A combustão em leito fluidizado envolve, normalmente, a queima de combustíveis sólidos de matriz carbonosa, embora combustíveis líquidos e gasosos sejam também passíveis de serem utilizados. Os principais elementos constituintes do combustível, dados por análise elementar, são: carbono; hidrogénio; azoto; enxofre; oxigénio e cloro. Deste modo, da combustão resultam gases com teor variável em  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , óxidos de azoto ( $NO + NO_2 = NO_x$  e  $N_2O$ ),  $SO_2$ ,  $Cl_2$  e  $HCl$ . A combustão incompleta pode originar, ainda, emissões de  $CO$ , de compostos orgânicos voláteis (COV) e emissões de carbono não queimado presente nas partículas das cinzas.

Entre as espécies consideradas poluentes (espécies que apresentam um comprovado efeito adverso para o ambiente e que por isso são contempladas na legislação que limita as suas emissões), encontram-se o  $NO_x$ ,  $N_2O^*$ ,  $SO_2$ , partículas,  $HCl$ ,  $CO$  e COV.

---

\* As emissões de  $N_2O$  ainda não se encontram limitadas por legislação.

A designação de  $\text{NO}_x$  engloba as espécies gasosas de monóxido e dióxido de azoto ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ), as quais se encontram em equilíbrio, o qual pode ser descrito pela seguinte reacção:



Durante a combustão, é normalmente aceite que 95 % do  $\text{NO}_x$  formado seja constituído por  $\text{NO}$  [Sloss, 1991; Leckner, 1992]. A formação de  $\text{NO}_2$  ocorre após arrefecimento dos gases.

A formação do  $\text{NO}_x$  pode ocorrer por três diferentes mecanismos [Miller e Bowman, 1989; Kramlich e Linak, 1994; Clarke, 2000; Hill e Smoot, 2000]:

- $\text{NO}_x$  térmico – resultante da oxidação directa do azoto atmosférico cujo processo de formação é descrito em dois passos (R 1.2 e R 1.3) por Zeldovich [1946].



A primeira reacção é geralmente considerada como o passo limitante, devido à sua relativa elevada energia de activação, tornando-se importante acima dos  $1500^\circ\text{C}$  [Malte e Pratt, 1975]. Abaixo dos  $1300^\circ\text{C}$  [Malte e Pratt, 1974] a formação de  $\text{NO}_x$  por este mecanismo é desprezável, mas com o aumento da temperatura assume uma importância relativa crescente.

A reacção R 1.4 foi proposta mais tarde para ser incluída no mecanismo, quando o cálculo da formação de  $\text{NO}$  era subestimada, passando a designar-se por mecanismo de Zeldovich modificado [Bowman, 1973].

- $\text{NO}_x$  imediato (“*prompt NO*”) – resultante da reacção do azoto atmosférico com radicais de hidrocarbonetos do combustível, formando compostos azotados intermediários (tipo  $\text{HCN}$ ) que são posteriormente oxidados formando  $\text{NO}_x$  [Fenimore, 1971 e 1976].



O mecanismo proposto por Fenimore torna-se significativo a alta temperatura ( $T > 1200^{\circ}\text{C}$ ) e só ocorre em ambientes ricos em combustível. Em condições de leito fluidizado, acredita-se que menos de 5 % do  $\text{NO}_x$  formado ocorra por esta via, pelo que é normalmente desprezada [Hayurst e Lawrence, 1996].

- $\text{NO}_x$  combustível – resultante da reacção do azoto constituinte do próprio combustível com o  $\text{O}_2$ . Este mecanismo ainda não é completamente conhecido. No entanto, sabe-se que depende da quantidade de azoto presente no combustível, da razão ar/combustível (estequiometria), da temperatura, da razão carbono fixo/matéria volátil, entre outros factores.

Em leito fluidizado, as temperaturas situam-se normalmente no intervalo  $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ , pelo que, a formação de  $\text{NO}_x$  encontra-se associada apenas ao azoto do combustível e normalmente só se considera o terceiro mecanismo de formação, exposto anteriormente [de Soete, 1982; Anthony e Preto, 1995]. Este mecanismo encontra-se descrito no Capítulo 2.

O  $\text{NO}_x$ , para além de ser extremamente tóxico em elevadas concentrações, é um dos percursores intervenientes no processo de formação de chuvas ácidas, contribuindo em cerca de 30 % para este fenómeno [Dunmore, 1987; Sloss, 1991], tendo portanto, impacte a nível da acidificação das águas, dos solos e da corrosão de edifícios e outros bens. Por outro lado, participa na formação do nevoeiro fotoquímico, por reacção com outras espécies poluentes, como por exemplo hidrocarbonetos, contribuindo para a produção de ozono troposférico.

Através dos fenómenos acima descritos, o  $\text{NO}_x$  desaparece rapidamente da troposfera não chegando a entrar na estratosfera.

O controlo das emissões de  $\text{NO}_x$  pode ser feito por limitação da sua formação, durante a própria combustão, por processos de desnitrificação dos gases de combustão, ou, por sistemas combinados de dessulfurização e desnitrificação simultâneos. Técnicas para o controlo de emissões de  $\text{NO}_x$  vêm detalhadamente descritas em Hjalmarsson e Soud [1990].

O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) é um gás que, quando em altas concentrações (80 % v/v), produz efeitos toxicológicos no organismo humano, exibindo propriedades anestésicas. As concentrações encontradas no ambiente e emitidas por processos industriais são bastante

inferiores àqueles valores e portanto, não têm qualquer efeito prejudicial conhecido em termos de saúde pública.

No entanto, o  $N_2O$ , para além de ser um gás de efeito de estufa, quando transportado para a estratosfera reage rapidamente com átomos de oxigénio formando NO segundo o mecanismo [Levine, 1992]:



O NO formado na estratosfera promove a destruição catalítica do ozono [Mann et al., 1992; Hayurst e Lawrence, 1992], regenerando-se no final podendo iniciar um novo ciclo de reacção (R 1.9 e R 1.10).



Outro tipo de poluente gasoso é constituído pelos óxidos de enxofre ( $SO_x$ ). A sua emissão provem directamente da oxidação do enxofre presente no combustível. São constituídos principalmente por  $SO_2$ , normalmente mais de 90 % [Elliott, 1981] e em menor quantidade por  $SO_3$ . Apresentam toxicidade para o organismo humano e são, em grande parte, responsáveis pela formação de chuvas ácidas.

Existe uma série de opções para limitar estas emissões para a atmosfera, resultantes de processos de combustão: utilização de combustível com menores teores em enxofre; tratamento do combustível para remoção do enxofre; utilização de sistemas de combustão que limitam a geração de  $SO_2$  e/ou utilização de sistemas de tratamento de gases de combustão. Estes últimos sistemas envolvem a utilização de adsorventes, por via seca ou húmida, para retenção do  $SO_2$ , cujos detalhes de operação se encontram explicados na literatura [Soud e Takeshita, 1994].

Na combustão em leito fluidizado é comum adicionar-se  $CaCO_3$  directamente ao leito. O  $CaCO_3$  calcina a  $CaO$  que, posteriormente, reage com o  $SO_2$ , sulfatando e formando  $CaSO_4$  (no próximo capítulo esta técnica é descrita com mais promenor).

A emissão de partículas constitui outro foco de preocupações. As partículas de tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$  são retidas pelos órgãos mais externos do sistema respiratório (nariz e faringe) pelo que, dificilmente chegam aos pulmões. Por outro lado, partículas com aquelas dimensões são facilmente capturadas por sistemas simples de despoeiramento não constituindo grande problema.

No entanto, as partículas com diâmetros inferiores àquele valor entram no sistema respiratório, de um modo progressivamente mais profundo com a diminuição do seu tamanho. Partículas com diâmetros abaixo dos 0,1  $\mu\text{m}$  chegam facilmente aos pulmões. Estas partículas contêm, muitas vezes, elementos vestigiais de toxicidade elevada (metais pesados, compostos poliaromáticos, dioxinas, etc.), pelo que, a sua absorção por via sanguínea se encontra facilitada devido ao contacto directo nos alvéolos pulmonares.

Um estudo comparativo entre várias técnicas de controlo de emissão de partículas, é apresentado em Soud e Mitchell [1997].

A presença de cloro no combustível origina emissões de HCl aquando da sua combustão. O HCl para além de contribuir para as emissões ácidas é um gás tóxico, irritante e corrosivo e embora a sua emissão seja em pequenas concentrações, a simples presença deste composto causa interferências nos processos de remoção dos outros gases e pode contribuir para a formação de compostos orgânicos clorados, extremamente tóxicos como é o caso das dioxinas.

## **1.8 ENQUADRAMENTO LEGAL**

No anexo A apresenta-se a principal legislação em vigor que regula a temática da combustão e co-combustão de combustíveis sólidos, em especial no que se refere às emissões de poluentes associadas. Também se faz referência à legislação relativa aos resíduos utilizados e produzidos durante o processo embora de uma forma mais resumida.

## **1.9 OBJECTIVOS DESTE TRABALHO**

A potencial utilização de resíduos não tóxicos, para produção de energia por combustão, ainda levanta algumas reservas devido às suas implicações a nível ambiental e aos elevados custos económico-sociais a si associados. Por outro lado, tanto a qualidade como a quantidade de



resíduos disponíveis poderá variar bastante ao longo do tempo, tornando mais atractiva a ideia de co-combustão nas centrais termoeléctricas a carvão, por questões meramente económicas, até porque, aquelas instalações já se encontram equipadas com sistemas de tratamento de gases de combustão. No que se refere à queima de carvão, a tecnologia de leito fluidizado está gradualmente a impor-se, precisamente pela sua maior versatilidade em relação à natureza do combustível. A opção pela co-combustão, neste aspecto particular, é mais favorecida operando em leito fluidizado.

Em toda esta envolvente, é ainda necessário realçar a importância de se conhecer prévia e detalhadamente, o comportamento que determinado tipo de resíduo terá durante a sua co-combustão. A principal preocupação relacionada com a sua utilização em combustão é a produção e emissão de poluentes gasosos para a atmosfera. Esta questão necessita ainda de um estudo mais detalhado e um conhecimento mais profundo.

Os objectivos deste trabalho estão, assim, relacionados com o estudo da formação e o destino de alguns dos principais poluentes gasosos, do ponto de vista ambiental, de modo a que a sua utilização durante a combustão com carvão, seja realizada com o mínimo de impacte no ambiente. O estudo focou, sobretudo, a influência que a adição de resíduos não tóxicos provoca na combustão do carvão, mais especificamente, na formação de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ , Hg e HCl. Estes são os poluentes mais relevantes nas centrais termoeléctricas, devido às restrições impostas à sua emissão para a atmosfera. Mais ainda, o HCl pode causar problemas de corrosão dentro das caldeiras, resultando em graves custos de manutenção. Por outro lado, as emissões de  $\text{CO}_2$  são cada vez mais uma preocupação a nível ambiental, tendo recentemente sido alvo de um estudo para se fomentar um mercado de licenças para a sua emissão. Deste modo, o possível impacte positivo da utilização dos resíduos nas emissões de  $\text{CO}_2$  foi também avaliado.

Com este trabalho tentou-se ainda identificar potenciais sinergias, resultantes da utilização em conjunto de dois combustíveis distintos, como é o caso do carvão e dos resíduos, combinando as diferentes características para reduzir as emissões de poluentes. Os tradicionais mecanismos de formação de poluentes, propostos para a combustão de carvão, foram considerados e avaliados para explicar os resultados obtidos.

## **1.10 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

Para além deste capítulo introdutório, a Dissertação é composta por um capítulo de revisão da literatura (Capítulo 2), onde se tenta dar uma visão do actual conhecimento científico, em termos da combustão e co-combustão de resíduos e carvão, e as emissões gasosas daí resultantes; um capítulo (Capítulo 3) onde se descreve o equipamento utilizado no decurso experimental deste trabalho e a caracterização físico-química dos carvões e resíduos objectos do estudo; no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante a volatilização dos materiais e durante a sua combustão; no Capítulo 5 são finalmente apresentadas as conclusões e algumas sugestões para trabalho futuro.

## CAPITULO 2

### 2 REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 FORMAÇÃO E REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE AZOTO

Dadas as condições de operação, tal como exposto anteriormente, as emissões de  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$  durante a combustão em leito fluidizado resultam quase exclusivamente da oxidação do azoto presente no combustível (N-combustível).

O processo de formação/redução dos óxidos de azoto é relativamente complexo e para ele contribui um número elevado de reacções homogéneas e heterogéneas (Figura 2.1). Durante a fase de volatilização do combustível o azoto que este contém é dividido entre a fase volátil ( $\text{NH}_3$ , HCN e Alcatrões) e o resíduo sólido carbonoso remanescente, doravante designado por carbonizado. Esta partição e o tipo de compostos voláteis azotados formados determinam o destino final do N-combustível, em que as reacções subsequentes são completamente distintas para o N-carbonizado e para o N-volátil.

Na Figura 2.1 está representado um esquema simplificado do percurso do N-combustível durante a combustão em leito fluidizado.

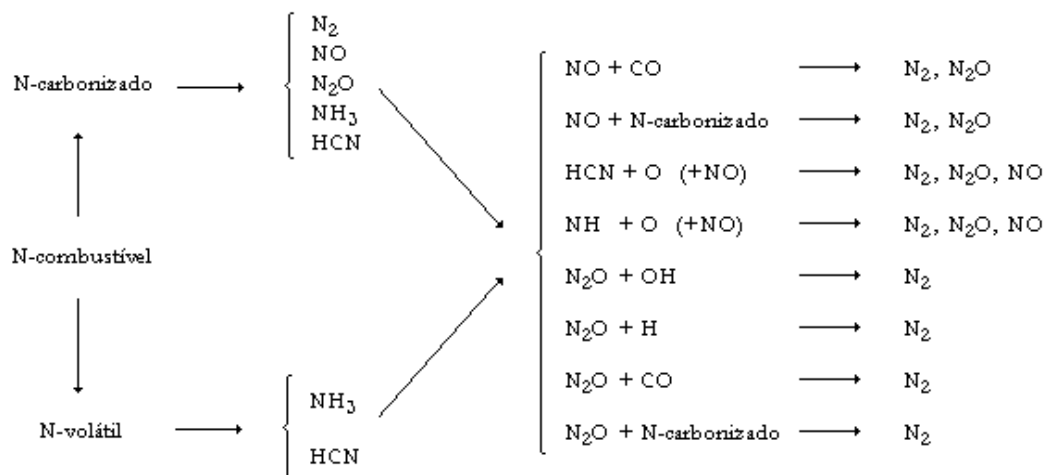


Figura 2.1 – Esquema reaccional simplificado para a formação e redução de óxidos de azoto (Adaptado de Johnson, 1994).

Relativamente ao carvão, os combustíveis derivados de biomassa, LRU, papel e plástico são caracterizados por originarem maiores quantidades relativas de espécies voláteis (alcatrões e

gases leves) e menores quantidades de carbonizado [Leppälähti, 1995; Desroches-Ducarne et al., 1998; Werther et al., 2000]. Por outro lado, os alcatrões formados são bastante mais reactivos, pelo que, se decompõem a menores temperaturas e mais rapidamente que em relação aos originados pelo carvão [Miller e Bellan, 1997].

Durante a combustão o carbonizado é parcialmente oxidado a NO e N<sub>2</sub>O e simultaneamente poderá ser reduzido a N<sub>2</sub>. Normalmente pequenas quantidades de NH<sub>3</sub> e HCN são também formadas. O N-volátil poderá ser oxidado a NO e N<sub>2</sub>O, poderá ser reduzido a N<sub>2</sub>, ou participar na redução homogénea dos óxidos de azoto formados reagindo com o CO e H<sub>2</sub>, ou ainda, participar na redução heterogénea dos óxidos de azoto envolvendo as partículas de carbonizado e cinzas, ou, de aditivos adsorventes, que funcionam como catalisadores.

### 2.1.1 Presença de azoto no combustível

Praticamente todo o azoto presente no combustível encontra-se ligado à estrutura orgânica, embora exista algum sob a forma de iões amónio, especialmente em carvões de grau superior (antracites) [Buckley et al., 1995; Daniels e Altaner, 1993].

Estudos exaustivos, realizados com centenas de amostras de carvão, permitem concluir que o teor de azoto apresenta valores entre 0,5 e 2,5 % (m/m bssc) [Boudou et al., 1984; Burchill e Welch., 1989; Davidson, 1994]. Estes estudos também demonstram uma tendência de variação da quantidade de azoto com o grau de carbonificação do carvão. Deste modo, observou-se que a percentagem de azoto aumenta durante as fases iniciais de carbonificação, até ao grau betuminoso, atingindo um máximo por volta dos 80-85 % (m/m - bssc) de carbono. Este aumento é atribuído à perda de grupos carboxílicos e hidróxidos, fase esta que se completa quando se atinge um valor próximo dos 80 % (m/m - bssc) de carbono no carvão. Observou-se ainda que a percentagem de azoto (m/m - bssc) começa a diminuir no carvão sub-betuminoso para betuminoso, sendo este decréscimo mais claro no caso da antracite. Este aumento na percentagem de azoto é explicado pela perda de cadeias laterais, isentas de azoto, com ligações mais fracas à estrutura aromática. A forma como o azoto aparece ligado ao combustível poderá influenciar o tipo de composto que se liberta. Normalmente, no caso do carvão, os grupos funcionais identificados são [Nelson et al., 1992; Kambara et al., 1993]: N-pirrólico, no qual o azoto integra um anel de cinco membros; N-piridinico, no qual o azoto integra um anel de seis membros; N-amínico; N-quaternário, no qual a sua natureza ainda não é inteiramente conhecida [Molina et al., 2000], embora se aponte para formas oxidadas de

azoto piridínico [Kelemen et al., 1994 e 1998; Wójtowicz et al., 1994; Nelson et al., 1991 e 1992]. Apresentam-se exemplos destes tipos de compostos na Figura 2.2. Normalmente na identificação destes grupos funcionais azotados utilizam-se as técnicas de XPS (“*X-ray photoelectron spectroscopy*”) e de XANES (“*X-ray absorption near edge structure*”).

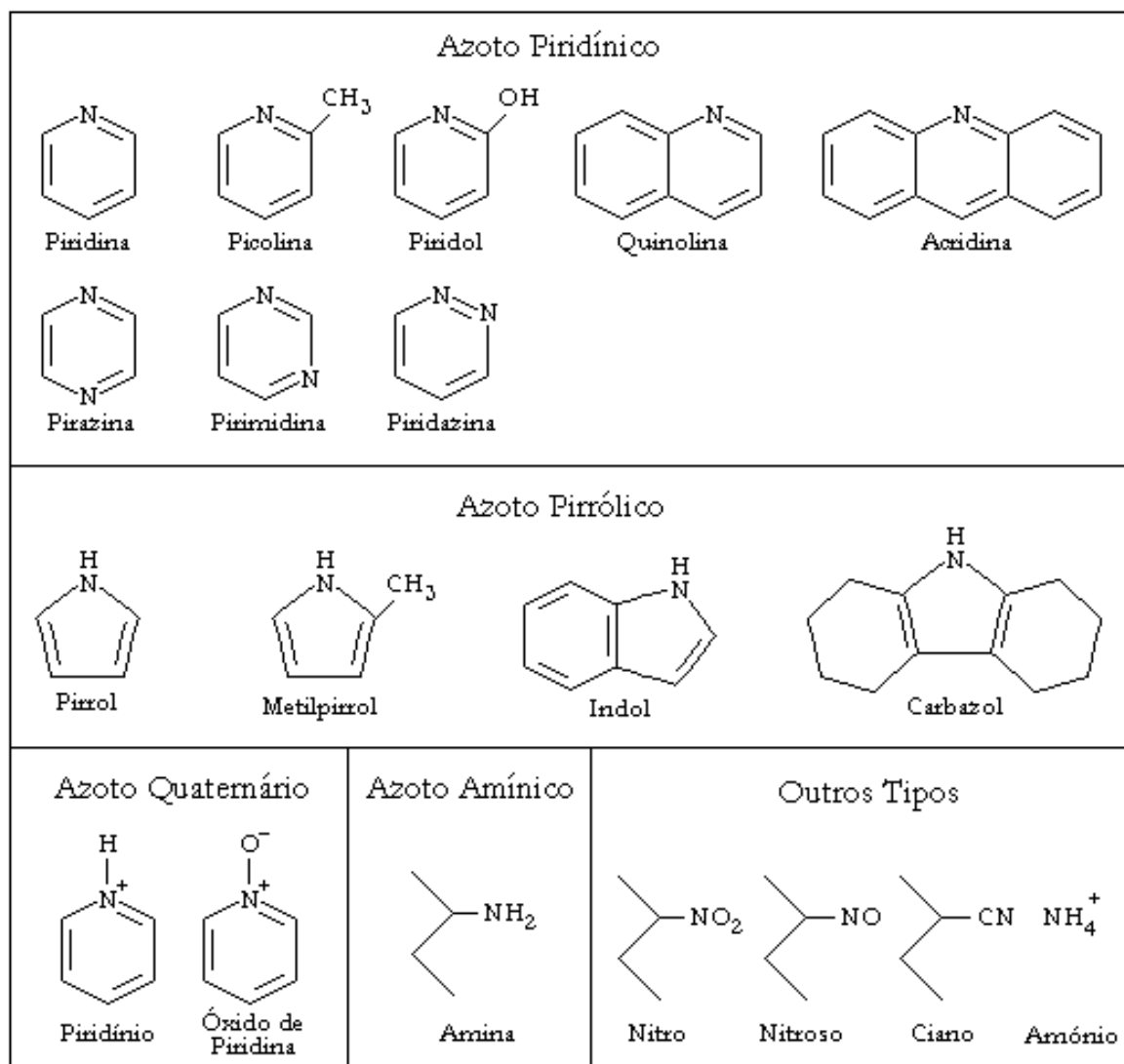


Figura 2.2 – Exemplos de formas sob as quais o azoto poderá estar ligado à matriz orgânica dos combustíveis sólidos.

Na literatura referem-se as seguintes composições típicas do azoto no carvão: N-pirrólico – 50-80 %; N-piridínico – 20-40 %; N-quaternário – 0-20 % e N-amínico – 0-10 % [Glaborg et al., 2003; Davidson, 1994; Kelemen et al., 1994].

Nelson et. al. [1992 e 1991] estudaram também vários carvões pertencentes a várias classes e identificaram N-pirrólico, N-piridínico e N-quaternário, mas o N-amínico não foi detectado em quantidades significativas, mesmo nos carvões de grau inferior.

Vários autores [Wójtowicz et al., 1995, Pels et al., 1995; Kelemen et al., 1994] observaram que a proporção de N-piridínico aumenta com o grau de carbonificação do carvão.

No caso do carvão, os grupos pirrólico e piridínico são os mais importantes, na medida em que é sob esta forma que mais de 85 % do azoto se encontra ligado. De um modo geral, os resultados experimentais dos vários trabalhos publicados na literatura estão de acordo no seguinte: o N-pirrólico é o grupo funcional mais abundante; a quantidade relativa de N-piridínico aumenta com o grau de carbonificação do carvão; o N-amínico encontra-se apenas em carvões de grau inferior e em percentagens menores que 10 % do azoto total [Davidson, 1994].

Normalmente, no caso da biomassa, o tipo de grupos funcionais referidos na literatura em que o azoto se encontra ligado são estruturas pirrólicas e piridínicas da porfirina e estruturas amínicas das proteínas [Glaborg, et al., 2003]. Tian et al. [2002] referem que o tipo de funcionalidade do azoto nas LRU é mais variado do que no caso do carvão e tem origem na estrutura (proteínas e amino-ácidos) das bactérias e microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, presentes nas ETAR. Uma parte considerável do azoto encontra-se ligado sob a forma de compostos de amónia, os quais, durante a secagem das lamas, são libertados parcialmente [Werther e Ogada, 1999].

Os valores típicos de teor em azoto, numa base seca e sem cinzas, no tipo de resíduos utilizados neste estudo, variam entre 2,5 e 6,5 % (m/m) no caso de LRU, entre 0,03 a 1,0 % (m/m) para o serrim e entre 0,4 a 0,8 % (m/m) para o CDR [Desroches-Ducane et al., 1998; Jenkins et al., 1998; Werther e Ogada, 1999; Sami et al., 2001]. É, assim, possível concluir que, relativamente ao carvão, o potencial de produção de óxidos de azoto no caso da queima de CDR e de serrim é igual ou inferior, mas no caso das lamas é bastante superior.

### **2.1.2 Partição do N-combustível durante a volatilização**

A quantidade relativa de azoto presente no resíduo carbonoso remanescente após volatilização do carvão, dada pela razão N/C, depende bastante da temperatura. De um modo geral, para

temperaturas baixas, a velocidade de volatilização dos compostos azotados é mais baixa do que a velocidade global de volatilização [Soloman e Colket, 1978; Phong-Anant et al., 1985], o que implica um enriquecimento da composição de azoto no carbonizado. No entanto, para temperaturas relativamente elevadas, esta tendência inverte-se e o carbonizado apresenta um teor em azoto mais baixo, relativamente ao carvão original. Este fenómeno acontece independentemente do tipo de carvão, tamanho de partícula, ou do valor da pressão. O valor máximo de enriquecimento relativo de azoto no carbonizado de carvões é, normalmente, obtido no intervalo entre 530 e 830°C [Solomon e Colket, 1978; Wanzl et al., 1991].

A baixas temperaturas, os carbonizados de carvões de grau inferior (lenhites) e da biomassa apresentam geralmente um enriquecimento maior em azoto, comparativamente aos carbonizados de carvões de grau superior [Johnsson, 1994; Baxter et al., 1996; Glaborg et al., 2003]. Com o aumento da temperatura, os combustíveis do tipo da biomassa libertam o azoto mais rapidamente do que os carvões, sendo que cerca de 80 % (m/m) do total é libertado durante a pirólise a temperaturas acima dos 580-630°C [Glaborg et al., 2003].

Johnsson [1994] e Werther et al. [2000] afirmam que a quantidade relativa de azoto libertado com os voláteis é, aproximadamente, proporcional à fracção de matéria volátil do combustível original.

Resultados experimentais obtidos por diversos autores [Solomon e Colket, 1978; Freihaut et al., 1982] mostram que a composição dos alcatrões (espécies voláteis que condensam à temperatura ambiente), libertados durante a volatilização, é semelhante à do carvão original. A sua libertação é atribuída apenas à quebra de ligações fracas entre os anéis que os constituem e os anéis da estrutura da matriz. Deste modo, surjem com o mesmo tipo de estrutura e de composição que o carvão original. No entanto, nesta fase também se liberta CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e outros hidrocarbonetos mais leves isentos de azoto. Por esta razão, o resíduo carbonoso remanescente fica gradualmente enriquecido em azoto relativamente ao carvão original.

Em princípio, à medida que aumenta a temperatura de volatilização, ou o tempo de residência, começam-se a libertar compostos voláteis leves ricos em azoto, como o NH<sub>3</sub> e HCN. Deste modo, o carbonizado vai empobrecendo a sua constituição em azoto. Esta libertação é atribuída à decomposição dos anéis heteroatómicos, durante a pirólise secundária do carbonizado.

A temperatura de volatilização à qual o enriquecimento em azoto muda, para dar origem a um empobrecimento, varia numa intervalo consideravelmente amplo entre os 650 e os 1350 °C [Phong-Anant et al., 1985; Blair et al., 1976; Pohl e Sarofim, 1976; Solomon e Colket, 1978], dependendo fundamentalmente da velocidade de aquecimento das partículas, do tipo de combustível e do tempo de residência. Assim, na combustão em leito fluidizado onde prevalecem temperaturas entre os 700-900 °C poderão ocorrer as duas situações, empobrecimento ou enriquecimento do carbonizado em azoto.

Num leito fluidizado, em condições normais de temperatura de combustão, são obtidas maiores proporções de espécies leves voláteis durante a pirólise do combustível, relativamente às obtidas noutros sistemas [Li et al., 1996]. A explicação apontada reside na concentração elevada de partículas que compõem o leito, as quais favorecem a decomposição dos alcatrões através de reacções de catálise heterogénea.

Nelson et al. [1992] verificaram, na pirólise de carvão em leito fluidizado, que a quantidade final de alcatrões libertados diminuía de 25-30 % (m/m) para aproximadamente 10 % (m/m), quando a temperatura aumentava de 630 para 930 °C, enquanto que, simultaneamente, se obtinham maiores quantidades relativas de NH<sub>3</sub> e HCN. No entanto, na pirólise em leito fluidizado, pequenas concentrações de HNCO têm sido detectadas também [Li et al., 1996; Nelson et al., 1996].

Num estudo envolvendo cerca de 15 carvões, Kambara et al. [1993] observaram que a quantidade de N-quaternário presente correspondia aproximadamente à quantidade de NH<sub>3</sub> libertada. Na literatura surge como explicação para o facto de se obterem maiores proporções de NH<sub>3</sub> com os carvões de grau mais baixo, a existência de grupos funcionais do tipo amina [Furimsky e Ohtsuka, 1997]. No entanto, mesmo os carvões de grau inferior, apresentam apenas quantidades vestigiais de tais grupos na sua constituição [Nelson et al., 1996]. Por outro lado, é também referido que a quebra dos anéis piridínicos e pirrólicos resulta, preferencialmente, a formação de HCN, independentemente do grau de carbonificação do material de origem [Kramlich, 1988; Bose, 1988; Chen, 1992]. No entanto, a relação entre o tipo de grupos funcionais azotados presentes no combustível e a formação final de NO e de N<sub>2</sub>O parece ser bastante fraca [Kambara et al., 1995; Aho et al., 1993; Wójtowicz et al., 1995]. A razão O/N no combustível parece ser mais importante, na medida em que ao aumentar, obtém-se um incremento no valor da razão HCN/NH<sub>3</sub>, das espécies libertadas durante a



pirólise, e uma diminuição no valor da razão  $N_2O/NO$ , formados durante a combustão em leito fluidizado [Aho et al., 1993; Hämäläinen e Aho, 1995].

Para a formação dos diferentes óxidos de azoto parece ser fundamental o tipo de composto volátil azotado formado aquando da pirólise do combustível. As quantidades relativas de  $NH_3$  e de HCN libertadas, ou formadas naquela fase, dependem fundamentalmente do tipo de combustível, taxa de aquecimento, temperatura e do tempo de residência. A volatilização de carvão betuminoso produz maioritariamente HCN. No entanto, formam-se maiores quantidades relativas de  $NH_3$  durante a pirólise de combustíveis do tipo da biomassa e de carvões de grau inferior [Aho et al., 1993; Leppalathti, 1995; Phong-Anant et al., 1985; Friebel e Köpsel, 1999; Zhang e Fletcher, 2001]. Além disso, temperaturas e taxas de aquecimento mais elevados e menores tempos de residência levam à formação de maiores razões  $HCN/NH_3$ , tanto com carvão como com biomassa [Leppalathti, 1995; Basilakis et al., 1993; Solomon et al., 1982; Johnsson, 1994]. Para valores típicos de taxas de aquecimento em leito fluidizado, o HCN é a espécie predominante resultante da pirólise de carvão betuminoso. No entanto, com combustíveis como a biomassa, ou carvões de grau inferior, a formação de  $NH_3$  pode tornar-se dominante [Aho et al., 1993; Zhang e Fletcher, 2001; Rüdiger et al., 1997; Glaborg et al., 2003].

Em alguns estudos de pirólise envolvendo carvões [Zhang e Fletcher, 2001; Wójtowicz et al. 2001] observou-se que o  $NH_3$  foi detectado em primeiro lugar, relativamente ao HCN, independentemente da taxa de aquecimento. Isto indica uma possível libertação directa daquele composto, que tem sido associada à presença de azoto quaternário no carvão, presente em maiores quantidades nos carvões de grau inferior. Existem evidências de que o  $NH_3$  formado resulta não só da libertação directa a partir do carvão, mas também resulta da reacção de hidrogenação do HCN com a superfície do carbonizado. Alguns trabalhos mostram que partículas com maiores diâmetros favorecem a formação de  $NH_3$  em detrimento de HCN [Kramlich et al., 1988; Wójtowicz et al. 2001]. Basilakis et al. [1993] propuseram que a reacção de hidrogenação ocorre na superfície dos poros da partícula, enquanto que o HCN se difunde para o exterior. Schäfer e Bonn [2000, 2002] demonstraram, por seu lado, que a hidrogenação do HCN a  $NH_3$  podia ocorrer por via homogénea através da reacção com vapor de água (3 % v/v de  $H_2O$ ) e que, na presença de CaO, aquela reacção era fortemente favorecida.

No caso da biomassa a origem do NH<sub>3</sub> formado durante a pirólise é associada à presença de grupos funcionais do tipo amina e amida, que se quebram, levando à emissão directa daquele composto [Glaborg et al., 2003]. Jensen et al. [1993] e Kasoaka et al. [1982] verificaram que o calcário e as cinzas do carvão catalisam a conversão de HCN a NH<sub>3</sub> por reacção com o H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, respectivamente. Outros estudos, mais específicos, como os de Ohtsuka et al. [1997] e Tsubouchi et al. [2001], observaram que a presença de certos elementos como o Ca e o K favorecem a formação de NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub> à custa de HCN. O facto deste tipo de elementos estar presente em maior proporção na biomassa e em carvões de grau inferior, espera-se que o seu efeito seja maior relativamente aos carvões de grau superior. Por outro lado, Mori et al. [1996] e Wu e Ohtsuka [1997] concluíram que a presença de Fe promove a formação de N<sub>2</sub> à custa do N-volátil, do N-alcatrão e do N-carbonizado.

Na literatura existe bastante informação relativamente a estudos de pirólise de carvão, mas muito pouco ainda se sabe sobre o comportamento de outros tipos de combustíveis sólidos, como é o caso dos resíduos estudados no presente trabalho.

### 2.1.3 Reacções homogéneas em fase gasosa

#### 2.1.3.1 Oxidação do N-volátil

Estudos realizados por Houser et al. [1982a; 1982b; 1988] com compostos modelo do tipo piridina, para simular as reacções com o N-alcatrão, mostraram que os produtos azotados formados por reacção com o O<sub>2</sub> consistiam em N<sub>2</sub>, HCN, NO e N<sub>2</sub>O. Na gama de temperaturas estudada (725-950°C), obtiveram-se cerca de 50-60 % (v/v) de N<sub>2</sub>. À parte o N<sub>2</sub> obtido, o HCN foi o principal produto formado a 725 °C, entre os 750 e 800 °C foi o N<sub>2</sub>O e a 950 °C a espécie dominante foi o NO.

Em relação à oxidação do HCN, existem evidências de que este composto é um precursor muito importante do N<sub>2</sub>O, na gama de temperaturas utilizada em leito fluidizado (700-900 °C) [Jonhsson, 1994]. O mecanismo de oxidação obtido por modelação matemática da cinética química é identificado pelas seguintes reacções determinantes [Kramlich et al., 1989; Miller e Bowman, 1989; Kilpinen e Hupa, 1991]:



Este mecanismo explica por que razão a adição de NO, durante a oxidação do HCN, favorece a formação de N<sub>2</sub>O [Hulgaard et al., 1991; Jensen et al., 1996].

Kilpinen e Hupa [1991] e Glaborg e Miller [1994], consideram ainda significativa para a formação de NCO a contribuição via radical CN em algumas condições:



Kilpinen et al. [1999] referem que as reacções R 2.3 e R 2.4 assumem pouca importância à pressão atmosférica relativamente a R 2.1, tornando-se mais relevantes à medida que a pressão aumenta.

No entanto, na reacção de oxidação do HCN foi detectada a formação de N<sub>2</sub>O em quantidades apreciáveis mesmo sem a adição de NO [Houser et al., 1982b; Houser et al., 1988; Kramlich et al., 1989; Hulgaard et al., 1991]. O mecanismo proposto explica este fenómeno, uma vez que o próprio NCO formado na reacção R 2.1 pode originar NO para fomentar a reacção R 2.2 através das reacções R 2.5 e R 2.6 [Kilpinen e Hupa, 1991; Winter et al., 1996]:



Kilpinen e Hupa [1991], na aplicação do modelo cinético desenvolvido, consideraram ainda como relevantes as seguintes reacções de destruição do NCO:



Este mecanismo permite justificar a formação preferencial de NO a partir do HCN com o incremento da temperatura, através do favorecimento das reacções com os radicais O, OH, H (R 2.5 a R 2.7), levando à formação directa de NO e indirecta a partir de radicais NH que por intermédio das reacções R 2.14, R, 2.16 e R 2.17 originam NO [Shimizu et al., 1991; Moritomi et al., 1991; Jensen, 1996]. À medida que a temperatura baixa no intervalo 730-930

°C a velocidade das reacções de destruição do NCO é mais lenta devido à diminuição da concentração dos radicais com a diminuição da temperatura, pelo que, existe um incremento na conversão do NCO e NO a N<sub>2</sub>O via R 2.2 [Åmand e Leckner, 1991; Bramer e Valk, 1991; Wójtowicz et al., 1993]. Para temperaturas inferiores a 730 °C, a velocidade de conversão do HCN em NCO baixa significativamente [Kilpinen e Hupa, 1991] e, conseqüentemente, baixa também a formação de N<sub>2</sub>O.

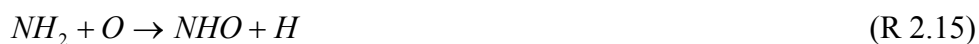
Perry [1985], para além da reacção 2.1, apontou ainda outras vias que considerou relevantes para a reacção do NCO com o NO:



Kramlich et al. [1989] para terem resultados mais concordantes com os obtidos experimentalmente, consideraram no seu modelo que apenas 40 % do NCO originava N<sub>2</sub>O.

Já Kilpinen e Hupa, [1991] consideraram uma conversão de 100 % do NCO em N<sub>2</sub>O na sua modelação explicando que o grupo anterior não tinha incluído a reacção de destruição do N<sub>2</sub>O com o radical OH (R 2.25) no modelo utilizado. Os resultados do modelo, assim obtidos, foram bastante concordantes com os resultados experimentais de Houser et al. [1988].

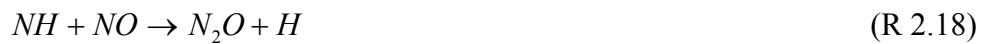
Em relação à oxidação do NH<sub>3</sub>, também existe uma certa concordância em que os principais produtos formados são o NO e o N<sub>2</sub>. Dados resultantes de trabalhos de modelação cinética apontam para que radicais NH<sub>i</sub> (i = 1 ou 2) sejam intermediários fundamentais no processo de oxidação do NH<sub>3</sub> [Miller e Bowman, 1989; Hulgaard et al., 1991; Kilpinen e Hupa, 1991] através das seguintes reacções:



Em situações de chama a formação de átomos de azoto a partir da espécie NH é muito rápida (R 2.13b) e a produção de NO poderá ser governada pela reacção R 2.13c [Cabrita, 1981; Miller e Bowman, 1989]:



As reacções R 2.18 e 2.19 poderão ser possíveis a temperaturas mais elevadas relativamente às normalmente utilizadas em leito fluidizado (> 980 °C) [Miller e Bowman, 1989; Hulgaard et al., 1991; Martin e Brown, 1990; Roby e Bowman, 1987]. No entanto, àquelas temperaturas o N<sub>2</sub>O formado rapidamente se decompõe.



Na presença de NO a formação de N<sub>2</sub>O a partir do NH<sub>3</sub> ocorre a partir dos 880 °C e estabiliza a cerca dos 1080 °C nos 3 % de conversão de NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub>O [Hulgaard et al., 1991]. Deste modo, verifica-se que o NH<sub>3</sub> é uma fonte importante na formação do NO<sub>x</sub>, mas não de N<sub>2</sub>O nas condições de temperatura comuns em leito fluidizado.

### 2.1.3.2 Reacções de decomposição dos óxidos de azoto

As espécies HCN, NH<sub>3</sub> e NO são bastante estáveis, não se verificando a sua decomposição sob as condições de leito fluidizado [Johnsson, 1994]. Por outro lado, o N<sub>2</sub>O poderá decompor-se através da seguinte reacção:



### 2.1.3.3 Reacções de redução dos óxidos de azoto

O NH<sub>3</sub> formado durante a pirólise do combustível é apontado como um forte agente redutor do NO nas condições de leito fluidizado por via do processo conhecido por DeNO<sub>x</sub> [Lyon, 1987; Wenli et al., 1990]. Vários estudos [Miller e Bowman, 1989; Glaborg et al., 1994; Miller e Glaborg, 1999] identificaram as seguintes reacções como as principais:





Para este processo se iniciar é necessário uma atmosfera oxidante para a formação do radical  $NH_2$  ocorrer, pelo que as reacções de oxidação a  $NO$  (R 2.12-R 2.17) e a  $N_2O$  (R 2.18-R 2.19) serão também possíveis, dependendo da temperatura e concentração de radicais  $O$  e  $OH$  [Johnsson, 1994].

Zijlma et al. [1999a] concluíram que a concentração de  $O_2$  influencia não só a formação homogénea do  $NO$  a partir de  $NH_3$  como também a sua redução a  $N_2$ . Estes autores incluíram naquele mecanismo cinético uma dependência da concentração de  $O_2$  de 1ª ordem para a oxidação e de ordem 0,5 para a redução.

A redução do  $NO$  através da reacção com o  $CO$  e com o  $H_2$ , bem como com radicais de hidrocarbonetos pelo mecanismo de requeima (“*reburning*”), não ocorre significativamente nas condições de temperatura em leito fluidizado, por a temperatura ser demasiado baixa. No entanto, a presença de hidrocarbonetos combustíveis gasosos contribui para que as reacções R 2.21-R 2.23 se iniciem a menores temperaturas e que atinjam o pico de redução do  $NO$  próximo dos  $830\ ^\circ C$  [Wenli et al., 1990; Johnsson, 1994].

Como já foi referido o  $HCN$  pode por reacção com o  $NO$  (R 2.1-R2.2) reduzir esta espécie a  $N_2O$  via  $NCO$ . Um consumo praticamente equimolar de  $NO$  e  $HCN$  foi registado nos trabalhos de Hulgaard et al. [1991].

Os resultados de modelos cinéticos desenvolvidos demonstram que o  $N_2O$  poderá ser reduzido por reacção com radicais  $H$  [Roby e Bowman, 1987; Kramlich et al., 1989; Miller e Bowman, 1989]:



Nas condições de leito fluidizado a reacção de redução com o radical  $OH$  também se mostrou importante [Kilpinen e Hupa, 1991]:



Pelo que atrás foi referido, as reacções descritas no processo reactivo homogéneo dependem bastante das concentrações e das espécies de radicais livres presentes (OH, H, O, NCO, NH<sub>i</sub>). A questão que permanece em aberto prende-se com a forma como a presença de elevadas quantidades de partículas influenciam a concentração e as espécies dos radicais presentes em sistemas de leito fluidizado.

#### 2.1.4 Reacções heterogéneas

O carácter heterogéneo das reacções de oxidação do carbonizado e das reacções de redução parcial, na sua superfície, dos óxidos formados aliado à complexa mistura gasosa que constitui a atmosfera envolvente da partícula, têm tornado difícil a pesquisa para a definição dos passos das reacções que sucedem.

Em alguns trabalhos realizados [Thomas et al., 1993; Wang et al., 1994a,b; Harding et al., 1996; Ashman et al., 1998] foram utilizadas sondas, colocadas imediatamente acima das partículas de carbonizado, para análise dos produtos libertados directamente da sua oxidação, minimizando assim, as reacções homogéneas. Utilizando outra técnica, Winter et al. [1996; 1997], em que HI é injectado para reduzir a concentração de radicais livres a níveis de equilíbrio, evitando deste modo o desenvolvimento das reacções homogéneas. Goel et al. [1994, 1996], de Soete [1990] e Croiset et al. [1998], utilizaram estudos cinéticos em regime transiente e modelação matemática. Åmand e Leckner [1993] e Feng et al. [1996] analisaram a influência do tipo de carbonizado e de diferentes concentrações de gases nas emissões finais.

Em relação ao estudo da redução dos óxidos de azoto na superfície do carbonizado, Molina et al. [2000] identificam quatro grupos de investigação, como os mais importantes para a sugestão e descrição de mecanismos cinéticos para aquelas reacções. Foram eles: Beér e colaboradores [Walsh, 1982; Chan et al., 1983]; Suuberg e colaboradores [Teng et al., 1992; Aarna e Suuberg., 1998]; Tomita e colaboradores [Chambrion et al., 1998; Noda et al., 1999] e Linares-Solano e colaboradores [Illán-Gómez et al., 1993 e 1996].

Muito trabalho experimental e de modelação, que de seguida se resume, tem sido despendido para tentar clarificar este assunto.

#### 2.1.4.1 Oxidação do N-carbonizado a NO

Durante a oxidação do carbonizado, o azoto liberta-se sob a forma de NO, N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. No entanto, para além daqueles óxidos também a libertação de espécies reduzidas tem sido observada, como por exemplo, HCN, NH<sub>3</sub> e HNCO [Furusawa et al., 1987; De Soete, 1990; Bramer e Valk, 1991; Wójtowicz et al., 1991; Pels et al., 1993; Johnsson, 1994; Molina et al., 2000; Glaborg et al. 2003].

Existe trabalho na literatura que refere que, excluindo o N<sub>2</sub>, o NO é o principal produto azotado resultante da combustão do carbonizado com conversões entre os 20-80 %, ficando a produção de N<sub>2</sub>O entre 1,5-16 % [Wójtowicz et al., 1991; Pels et al., 1993; Brown e Thomas, 1993; Wang et al., 1994a, 1994b]. No entanto, Johnsson [1994], num artigo de revisão sobre esta matéria, alerta para o facto de nem todos aqueles valores corresponderem a valores específicos, ou seja, devido ao facto do carbonizado ser bastante activo na redução do NO e N<sub>2</sub>O, aqueles valores poderão estar “mascarados”. Além disso, aquele autor refere que uma diminuição do teor residual em matéria volátil no carbonizado parece diminuir a conversão em N<sub>2</sub>O e aumentar a de NO.

Durante a combustão (730-1130 °C e 5-20 % O<sub>2</sub>) de pequenas partículas isoladas de carbonizado, com teor em voláteis quase insignificante, Miettinen et al. [1995] obtiveram uma conversão do N-carbonizado em NO entre 75 e 100 %. Estudos mais recentes, realizados em reactores de leito fixo [Jensen et al. 2000; Aihara et al., 2000; Ashman et al., 2000], mostram que o N-carbonizado é maioritariamente oxidado a NO (80-100 %) e que devido a reacções secundárias de redução do NO na superfície dos poros do carbonizado ou com outra partícula de carbonizado é que a produção final de NO baixa. Glaborg et al. [2003], num artigo de revisão, admitem haver consenso de que o NO é o principal produto da oxidação directa do N-carbonizado. No entanto, conversões entre 0-20 % do azoto a HCN [Wang et al., 1994a,b; Jones et al., 1995; Winther et al., 1996; Ashman et al., 1998 e 2000] e a HNCO [Ashman et al., 2000; Nicholls e Nelson, 2000] são ainda observadas. Estudos realizados a temperaturas típicas de leito fluidizado e em atmosfera inerte [Goel et al., 1996] mostram que se liberta muito pouco HCN do carbonizado e, portanto, é assumido que o HCN e o HNCO resultam do processo de oxidação/redução e não de uma lenta volatilização [Ashman et al. 1998 e 2000].

Apesar de algumas questões ainda permanecerem por explicar, existe consenso relativamente ao mecanismo de oxidação do N-carbonizado com o O<sub>2</sub> a NO e posterior redução do NO



formado [Chambrion et al., 1998; Molina et al., 2000; Aihara et al. 2000; Ashman et al., 2000]. O mecanismo sugerido é muito semelhante ao proposto por De Soete [1990]:

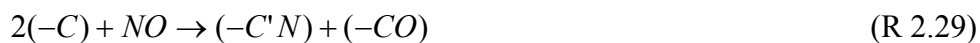


Segundo este mecanismo, o  $O_2$  reage com um centro activo (-CN), onde “( )” representa a superfície do sólido, para originar NO, sendo a reacção global:



#### 2.1.4.2 Redução do NO pelo carbonizado

O NO formado pode ser adsorvido e dissociado pela superfície do carbonizado em dois centros de carbono livres (-C), segundo o modelo defendido por Illán-Gómez et al. [1996] e Chambrion et al. [1998], através da reacção R 2.29, em que adoptaram representar por (C’N) a espécie de superfície azotada reactiva, a qual poderá ser diferente das representadas nas reacções R 2.26 e R 2.28 [Molina et al., 2000; Glaborg et al., 2003]:



Por sua vez, a reacção do NO com um centro azotado de superfície (-C’N) poderá originar azoto molecular pela reacção R 2.30:



O complexo de superfície (-CO) formado pode ser desorvido e libertar-se como CO.

Outros passos têm sido sugeridos [Teng et al., 1992; Aarna e Suuberg, 1998] para a produção de  $N_2$  por redução do NO, na superfície do carbonizado, em vez da reacção R 2.30, mas Chambrion et al. [1998] demonstraram experimentalmente que ocorre a reacção R 2.30 [Molina et al., 2000].

Outra possibilidade de produção de azoto molecular é por intermédio da reacção R 2.31, onde dois centros azotados se combinam [De Soete, 1990]. No entanto, na gama de temperaturas de

operação em leito fluidizado (700-900 °C) a reacção R 2.30 é dominante [Aihara et al., 2000; Ashman et al., 2000].

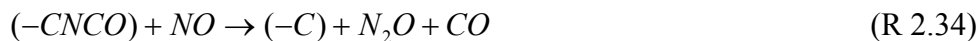


#### 2.1.4.3 Oxidação do N-carbonizado a $N_2O$

O  $N_2O$  tem também sido identificado por vários autores [Wójtovicz et al., 1991; Yue et al., 1992; Klein e Rotzoll, 1994; Boavida et al., 1995; Goel et al., 1994 e 1996; Thomas, 1997; Croiset et al., 1998] como resultante da oxidação do carbonizado em leito fluidizado. Para o  $N_2O$  se formar, é necessária a presença de  $O_2$  [de Soete, 1990; Krammer e Sarofim, 1994], a menos que estejam presentes concentrações muito elevadas de NO [Miettinen e Abul-Milh, 1996]. Assim, a reacção do N-carbonizado com o NO é normalmente desprezada (R 2.32):



O mecanismo heterogéneo de formação de  $N_2O$ , proposto pelo grupo de investigação de Sarofim [Tullin et al., 1993; Krammer e Sarofim, 1994; Goel et al., 1994 e 1996]. Goel et al. [1994], envolve centros superficiais azotados do carbonizado e considera o seguinte esquema reaccional:



Em que  $(-CNCO)$  representa uma espécie azotada ligada à superfície do carbonizado e que se julga ser do tipo  $-NCO$  ou  $-CNO$ .

Outro mecanismo, conhecido por mecanismo homogéneo, proposto pelo grupo de Winter [Winter et al., 1996, 1997 e 1999], envolve a libertação de HCN e HNCO durante a oxidação do carbonizado (R 2.35). A formação de  $N_2O$  passa então pela formação de NCO, a partir do HCN e HNCO libertados (R 2.1), que reagem com o NO via R 2.2, produzindo  $N_2O$ .



O mecanismo homogéneo é suportado por vários trabalhos experimentais, em que muito pouco  $N_2O$  é formado directamente da oxidação do carbonizado [Ashman et al., 2000]. Por outro lado, o aumento do tempo de residência dos gases acima do leito de partículas pode promover a formação de  $N_2O$  [Suzuki et al., 1992; Miettinen et al., 1995; Miettinen, 1996]. Winter et al. [1996, 1997 e 1999], utilizando HI, o qual é um conhecido agente inibidor das reacções em fase gasosa, mostraram que os níveis de HCN aumentavam enquanto que os de  $N_2O$  diminuían. Do mesmo modo, adicionando partículas de  $MgO$ , o qual catalisa a oxidação do HCN a  $NO$ , tanto o HCN como o  $N_2O$  diminuían significativamente [Klein e Rotzoll, 1994]. Todos estes resultados são indicativos de que o  $N_2O$  se forma por reacções secundárias envolvendo o  $NCH$  e o  $HNCO$ .

Apesar do mecanismo homogéneo explicar muita coisa, existem ainda alguns factos experimentais para os quais tem de ser o mecanismo heterogéneo a fornecer explicações plausíveis. Por exemplo, a diminuição da conversão do N-carbonizado a  $N_2O$  com o decorrer da combustão de uma partícula, relatada na literatura [Furusawa et al., 1987; Wójtowicz et al., 1991, Yue et al., 1992; Tullin et al., 1993; Johnsson, 1994; Molina et al., 2000] e o facto de se obterem maiores conversões do N-carbonizado em  $N_2O$ , para partículas de maior diâmetro [Ninomiya et al., 1989; Johnsson, 1994; Winter et al., 1996; Molina et al., 2000].

Este fenómeno poderá ser explicado por uma redução da superfície do carbonizado, disponível para a reacção do  $NO$  com o intermediário de superfície ( $-CNCO$ ) (R 2.34), com a diminuição do tamanho das partículas, diminuindo a formação de  $N_2O$ .

Por outro lado, o mecanismo heterogéneo é suportado pela evidência experimental, a qual mostra que a formação de  $N_2O$  a partir da oxidação do N-carbonizado continua por uns momentos, após se cortar o fornecimento de  $O_2$ , indicando por tanto, que existem ainda reacções do  $NO$  com os complexos de superfície formados [Goel et al., 1996; Molina et al., 2000].

#### 2.1.4.4 Redução do $N_2O$ pelo carbonizado

A reacção de decomposição do  $N_2O$  na superfície do carbonizado também tem de ser considerada na evolução do azoto durante a combustão [Johnsson, 1994; Thomas, 1997; Molina et al. 2000].

O mecanismo proposto por De Soete [1990] envolve um centro activo de carbono livre na superfície do carbonizado:



Noda et al. [1999] demonstraram experimentalmente que a reacção R 2.36 seria realmente o passo principal pelo qual a decomposição do N<sub>2</sub>O ocorre à superfície do carbonizado.

A velocidade de decomposição do N<sub>2</sub>O na superfície do carbonizado é maior que a do NO, normalmente uma ordem de grandeza [De Soete, 1990; Suzuki et al., 1991], sendo as energias de activação calculadas por De Soete de 83-116 kJ/mol e de 138-148 kJ/mol para a redução do N<sub>2</sub>O e NO na superfície do carbonizado, respectivamente. Rodriguez-Mirasol et al. [1994] obtiveram resultados concordantes com os de De Soete, embora com intervalos de maior dispersão de valores (66-104 kJ/mol para o N<sub>2</sub>O e 111-181 kJ/mol para o NO).

### 2.1.5 Reacções heterogéneas catalíticas

Na combustão em leito fluidizado, o leito é composto muitas vezes por uma mistura de partículas sólidas como areia, cinzas, material carbonizado e calcário. O carbonizado e o calcário, dependendo este último do estado de calcinação (CaO) e de sulfatação (CaSO<sub>4</sub>), possuem actividade catalítica elevada para uma série de reacções. Por outro lado, a actividade das cinzas do combustível variam muito com a sua constituição. A areia de sílica não é apontada como sendo particularmente activa.

#### 2.1.5.1 Oxidação do N-volátil

O calcário calcinado (CaO) e o carbonizado têm sido identificados como catalisadores muito activos na oxidação do HCN [Jensen et al., 1993; Shimizu et al., 1992]. Os principais produtos resultantes da oxidação catalítica do HCN são o NO e o N<sub>2</sub> segundo as reacções R 2.37 e R 2.38 [Jonhsson, 1994]:



A selectividade máxima para a formação de N<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>, a partir do HCN, é de 10 % para cada uma das espécies, com o CaO como catalisador, na gama de temperatura 480-730 °C. No entanto, a uma temperatura de 830 °C, aqueles valores descem para grandezas inferiores a 2 % de conversão. Hansen e Dam-Johansen [1993], ressaltam o facto de que a baixa selectividade

para o  $N_2O$  se deva, em parte, à rápida decomposição do  $N_2O$  formado catalisada pelo  $CaO$ . Por outro lado, a selectividade obtida para o  $NO$  foi de 50-65 % [Shimizu et al., 1992; Jensen et al., 1993, Jensen, 1996]. Johnsson [1994] refere que a velocidade de oxidação do  $HCN$  sobre o  $CaO$  é muito rápida relativamente às outras reacções heterogéneas em leito fluidizado, mesmo considerando as reacções catalíticas, sendo entre uma a duas ordens de grandeza superior à redução do  $NO$  sobre o carbonizado. No entanto, a selectividade para o  $NO$  depende bastante do grau de sulfatação do calcário, tendo sido registados valores de 15 a 25 % de conversão do  $HCN$  a  $NO$  com seis calcários completamente sulfatados [Jensen et al. 1993].

Jensen et al. [1993] apontam para que a actividade do carbonizado na oxidação do  $HCN$  seja da mesma ordem do que a do  $CaO$  e obtiveram uma selectividade para o  $NO$  de 50 %, embora refiram que este valor poderá ser influenciado pela redução do  $NO$  na superfície do carbonizado e por reacção catalítica com o  $HCN$ .

A oxidação do  $NH_3$  pode ser catalisada pelo carbonizado, pelo  $CaO$  e pelas cinzas do combustível, dando origem principalmente a  $NO$  e  $N_2$  [Lee et al., 1987; Lisa et al., 1991; Shimizu et al., 1992; Lin et al., 1993; Kill et al., 1996; Zijlma et al., 1999b]:



A selectividade do  $CaO$  na oxidação do  $NH_3$  a  $NO$  é elevada, entre 53-90 % [Lee et al., 1987; Lin et al., 1993], e aumenta com o incremento da temperatura no intervalo 650-850 °C de 66 a 86 % [Shimizu et al., 1993a]. A selectividade para o  $N_2O$  é muito baixa, podendo o seu valor estar influenciado pela sua decomposição na presença do  $CaO$  [Lisa et al., 1991; Johnsson, 1994]. Shimizu e Inagaki [1993], corrigiram aqueles valores considerando a decomposição do  $N_2O$  e obtiveram um valor intrínseco de selectividade de cerca de 3 %.

Com o aumento do grau de sulfatação do  $CaO$ , a sua actividade para a oxidação do  $NH_3$  diminui. Lin et al. [1993] constataram que, para um grau de sulfatação de 50 %, a actividade de várias amostras diferentes era cerca de 4-20 % do valor original.

A selectividade para a formação de  $NO$  também diminui com o grau de sulfatação sendo o seu valor inferior a 10 % para 100 % de sulfatação [Lee et al., 1987; Lin et al., 1993]. A formação

de N<sub>2</sub>O a partir da oxidação catalítica do NH<sub>3</sub> sobre CaO completamente sulfatado é desprezável [Lisa et al., 1991]. A presença de H<sub>2</sub>O nos gases de combustão reduz a actividade catalítica do CaO na oxidação do NH<sub>3</sub>, diminuindo a sua conversão a NO em 50 % na presença de cerca de 3 % de vapor de água [Zijlma et al., 2000]. Resultados idênticos foram obtidos por Shimizu et al. [2000] que sugeriram uma expressão para a velocidade de reacção na presença de vapor de água. Este efeito de diminuição na conversão é reversível, ou seja, quando se interrompe o fornecimento de H<sub>2</sub>O, a conversão do NH<sub>3</sub> a NO volta a aumentar.

Por outro lado, o carbonizado demonstra ter uma elevada actividade como catalisador na oxidação do NH<sub>3</sub> [Johnsson e Dam-Johansen, 1991; Furusawa et al., 1985a], apresentando uma selectividade entre 80-90 % para o NO a 850 °C, em reactores diferenciais [Johnsson e Dam-Johansen, 1991].

Johnsson e Dam-Johansen [1991] referem ainda que as cinzas do combustível, dependendo da sua natureza, apresentam actividade catalítica na oxidação do NH<sub>3</sub>, sendo que, cinzas de carvões de grau inferior demonstram actividade superior. Johnsson [1994] refere um trabalho realizado por Yasanuga et al. [1986], em que foram obtidas selectividades entre 60-70 % na oxidação do NH<sub>3</sub> a NO e aponta a presença de Ca e Fe nas cinzas como os elementos catalisadores da reacção. Olanders e Stromberg [1995] observaram também que a presença de magnésio, para além do cálcio e ferro, numa areia de leito, provocava um aumento na selectividade da conversão do NH<sub>3</sub> a NO.

#### 2.1.5.2 *Decomposição do N-volátil*

Johnsson [1994] refere que o HCN se decompõe sobre o CaO, mas não foram encontradas na literatura referências indicando, por exemplo, a grandeza do valor da sua decomposição.

O mesmo autor identifica o CaO e as cinzas do combustível como catalisadores na decomposição do NH<sub>3</sub>, resultando N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (R 2.41).



É ainda referido que as cinzas apresentam maior actividade na decomposição do NH<sub>3</sub> relativamente ao CaO. Por outro lado, o carbonizado não apresenta actividade na decomposição do NH<sub>3</sub>.

A decomposição do  $N_2O$  é outra reacção frequentemente referida na literatura como sendo catalisada pelo  $CaO$ , em condições inertes ou oxidantes, e pelas cinzas do combustível [Lisa et al., 1991; Miettinen et al., 1991; Hansen e Dam-Johansen, 1993; Johnsson, 1994] segundo a reacção:



Os calcários com maiores capacidades para a captura do enxofre são os que apresentam maior actividade para a decomposição do  $N_2O$  [Hansen e Dam-Johansen, 1993; Johnsson, 1994]. Por outro lado, Lisa et al. [1991] e Shimizu e Inagaki [1993] verificaram que com o aumento do grau de sulfatação ia diminuindo a actividade do  $CaO$  para aquela reacção de decomposição.

As cinzas dos combustíveis apresentam normalmente uma actividade menor que o  $CaO$  na reacção de decomposição do  $N_2O$  [Lisa et al., 1991]. No entanto Bonn et al. [1995] demonstraram que a actividade das cinzas aumenta com o teor de material não queimado, tendo as cinzas do ciclone maior actividade do que as cinzas do leito.

#### 2.1.5.3 Redução do *N*-volátil

A reacção de redução do  $HCN$  pelo  $H_2$  é catalisada pelo  $CaO$  originando  $NH_3$ . Se estiver presente  $O_2$ , podem ser obtidas conversões até 60 % do  $HCN$  em  $NH_3$  [Jensen et al., 1993]. Kasoaka et al. [1982] identificaram o  $CaO$  também como catalisador da reacção entre o  $HCN$  e  $H_2O$ , originando  $NH_3$ .

O  $NO$  pode ser reduzido via catalítica sobre o  $CaO$ , o carbonizado, ou sobre as cinzas, por gases redutores, como o  $CO$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$  e  $HCN$ , através das reacções [Johnsson, 1994]:



A reacção R 2.43 pode ser catalisada pelo CaO [Shimizu et al., 1992; Hansen et al., 1992; Hansen e Dam-Johansen, 1993; Johnsson, 1994] mas é inibida pela presença de O<sub>2</sub> [Olanders e Stromberg, 1995]. A actividade diminui com o grau da sulfatação do CaO, podendo a constante da velocidade de reacção diminuir de um factor de 10 para um grau de sulfatação de 50 % [Hansen e Dam-Johansen, 1993]. Shimizu et al. [1992 e 1993b] referem que a velocidade de reacção de redução do NO pelo CO é inferior à da reacção de oxidação do NH<sub>3</sub> e do HCN, a NO, sobre o CaO. Os mesmos autores observam ainda que a velocidade de reacção do CaO com o SO<sub>4</sub> é aproximadamente duas vezes mais rápida relativamente à redução catalítica do NO pelo CO, sobre o CaO, e concluem que esta última reacção exerce um papel secundário na emissão global do NO. Por outro lado, o CaSO<sub>4</sub> formado poderá ser reduzido a CaS nas zonas do leito onde a presença de O<sub>2</sub> seja escassa [Hansen et al., 1992]. O CaS apresenta uma actividade muito superior para a reacção de redução do NO pelo CO relativamente ao CaO [Furusawa et al., 1985b], pelo que, a sua contribuição poderá ser significativa. A reacção de redução do NO pelo carbonizado (R 2.29 e R2.30) é favorecida pela presença de CO (R 2.43) [Chan et al., 1983; Johnsson e Dam-Johansen, 1991; Furusawa et al., 1985c]. Um incremento na concentração do CO até 3 % (v/v) promove um aumento da velocidade de reacção num factor de 4 a 5. Diversos trabalhos experimentais reconhecem a importância desta reacção em leito fluidizado [Matos, 1995; Li et al. 1998; Johnsson et al., 1999; Aarna e Suuberg, 1999]. O mecanismo proposto considera que o CO promove uma remoção dos centros oxidados activos de superfície do carbonizado pela seguinte reacção [Chan et al., 1983]:



Johnsson e Dam-Johansen [1991] demonstraram que o material do leito (cinza mais areia de quartzo), resultante da combustão de um carvão de grau inferior apresenta uma actividade significativa na redução do NO pelo CO via R 2.43. Pelo contrário, as cinzas resultantes da combustão de um carvão betuminoso, na mesma instalação, apresentaram uma actividade 50 vezes menor para a mesma reacção. Furusawa et al. [1985c] e Wittler et al. [1988] demonstraram que a areia não possuía actividade mensurável, pelo que tal efeito catalítico ficaria a dever-se exclusivamente à qualidade das cinzas.

Mais recentemente, Johnsson et al. [1999] evidenciam que a actividade das cinzas está relacionada com a presença de alguns óxidos minerais, em especial o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Abul-Milh e Acke [1995] referem que, para além dos óxidos de ferro, também o MgO e os óxidos de alumínio são relevantes na redução do NO.



A reacção de redução do NO pelo H<sub>2</sub> é catalisada activamente pelo CaO, originando maioritariamente N<sub>2</sub> (R 2.44), sendo a selectividade para o NH<sub>3</sub> (R 2.45) obtida por Tsujimura et al. [1983] bastante mais baixa, entre 10 e 25 %. Estes investigadores verificaram ainda que esta selectividade diminuía com o aumento da temperatura no intervalo entre 630 e 900 °C. Por outro lado, Furusawa et al. [1985b] demonstraram que o carbonizado também é um catalisador activo daquela reacção de redução. A selectividade para a formação de NH<sub>3</sub> diminui de 50 % a 700 °C até 10 % a 900 °C.

O CaO é um catalisador da reacção de redução do NO pelo NH<sub>3</sub> (R 2.46) [Furusawa et al., 1985b; Lee et al., 1987], mas a reacção de oxidação do NH<sub>3</sub> sobre o CaO é mais rápida, pelo que, na presença de O<sub>2</sub>, ocorre uma formação líquida de NO [Lee et al., 1987]. No entanto, a sulfatação parcial do CaO a CaSO<sub>4</sub> parece afectar mais negativamente a actividade do catalisador na reacção de oxidação do NH<sub>3</sub>, relativamente à sua actividade na reacção de redução do NO, observando-se uma diminuição da concentração do NO [Lee et al., 1987]. O carbonizado parece demonstrar uma grande actividade como catalisador da reacção de redução do NO pelo NH<sub>3</sub> (R 2.46). A actividade demonstrada por vários carbonizados nesta reacção é cerca de 10 vezes maior relativamente à reacção de redução do NO pelo CO (R 2.42), sobre os mesmos carbonizados [Johnsson e Dam-Johansen, 1991]. Johnsson e Dam-Johansen [1991] referem ainda que as cinzas de carvões de grau inferior apresentam uma actividade semelhante à do carbonizado, como catalisador da reacção de redução do NO pelo NH<sub>3</sub>. No entanto, as cinzas de carvão betuminoso apresentam uma actividade inferior para a mesma reacção em cerca de uma ordem de grandeza.

Em relação à reacção R 2.47, Johnsson [1994] refere que a actividade do CaO na redução do NO pelo HCN é semelhante à sua actividade para a redução do NO pelo NH<sub>3</sub>.

Hansen et al. [1992] observaram que o CaO catalisava a reacção de decomposição do N<sub>2</sub>O e que, na presença de CO, essa decomposição duplicava. No entanto, o grau de sulfatação parece diminuir a actividade daquele catalisador [Hansen e Dam Johansen, 1993].

Johnsson et al. [1997] observaram que a adição de 3 % de CO aumentava, num factor de 5, a velocidade de destruição de N<sub>2</sub>O sobre CaO e atribuíram este efeito à reacção catalítica de redução R 2.49:



O CaS, que se poderá formar nas zonas redutoras do leito, além de catalisar activamente a redução do NO pelo CO, também poderá reduzir o N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>, regenerando o CaS a CaO e libertando SO<sub>2</sub> [Johsson et al. 1997].

O carbonizado também catalisa a redução do N<sub>2</sub>O pelo CO. Johnsson e Dam Johansen [1995] e Johnsson et al. [1996] referem que a redução do N<sub>2</sub>O pelo CO, sobre o carbonizado, é ainda mais significativa do que a redução do NO pelo CO.

Glaborg et al. [2003], relativamente a outros tipos de combustíveis sólidos, referem que o processo de oxidação do N-carbonizado resultante de combustíveis derivados de biomassa, parece ser semelhante ao obtido com o N-carbonizado resultante de carvão. No entanto, ainda não existem muitos estudos publicados sobre a conversão destes combustíveis.

### 2.1.6 Mecanismo de formação/redução dos óxidos de azoto

Na Figura 2.3 está representado um esquema simplificado do mecanismo de formação/redução dos óxidos de azoto a partir da oxidação do azoto do combustível. Este esquema é um resumo das reacções descritas nos pontos anteriores e serve actualmente de base para a explicação da química do azoto do combustível durante a combustão do carvão em leito fluidizado.

A introdução de um combustível com baixo teor em carbono fixo e alto teor em matéria volátil durante a co-combustão com o carvão, como é o caso dos resíduos do tipo CDR, LRU e biomassa, irá aumentar a importância relativa das reacções em fase homogénea, ou seja, das reacções envolvendo o N-volátil, relativamente às reacções em fase heterogénea, envolvendo o N-carbonizado. Por outro lado, como atrás se referiu, durante a volatilização dos resíduos tende-se a libertar valores de fracção NH<sub>3</sub>/HCN superiores relativamente às obtidas com carvão (neste último caso a formação de NH<sub>3</sub> é quase desprezável). Deste modo, durante a co-combustão de quantidades significativas de resíduos, a presença de NH<sub>3</sub> poderá tornar-se essencial na formação/destruição dos óxidos de azoto, estando o resultado líquido das suas reacções de oxidação e de redução dependentes do equilíbrio térmico das condições de combustão. Este equilíbrio poderá ser manipulado jogando com o fornecimento do ar de combustão, a temperatura e ainda com a sequência de alimentação dos dois combustíveis. É

importante ainda realçar, o facto das cinzas de alguns dos resíduos acima referidos conterem bastante matéria mineral (principalmente cálcio), o que poderá favorecer e catalisar muitas das reacções apresentadas, relativamente à simples combustão de carvão.

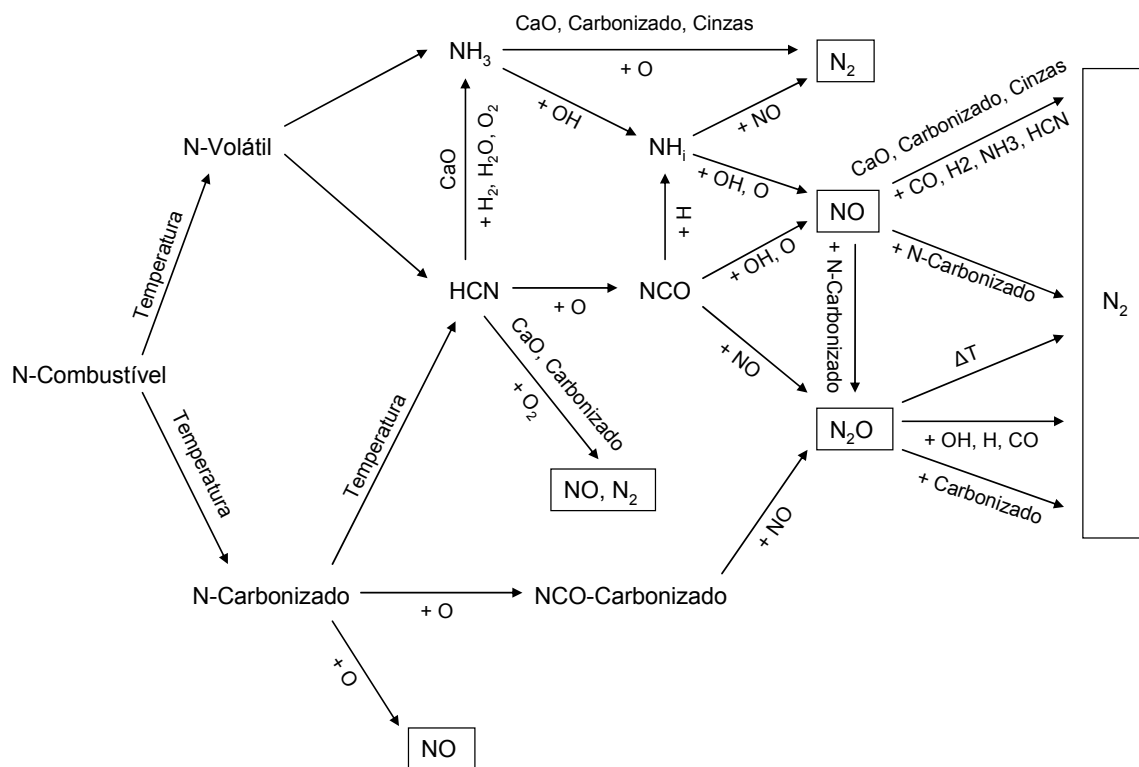


Figura 2.3 – Mecanismo simplificado de formação/destruição dos óxidos de azoto.

## 2.2 FORMAÇÃO E REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE ENXOFRE

### 2.2.1 Presença de enxofre no combustível

O teor de enxofre no carvão pode variar numa gama alargada de valores, de menos de 1 % até mais de 10 % em massa [Stantan, 1983]. O enxofre pode ser encontrado na forma inorgânica, principalmente como pirite ( $\text{FeS}_2$ ), mas também em menor quantidade como marcasite ou sulfato. Grande parte do enxofre encontra-se também na forma orgânica, preferencialmente ligado a anéis hetero-aromáticos (tiofenos) nos carvões de grau superior, mas também ligado a cadeias alifáticas nos carvões de grau inferior [Davidson, 1993].

Comparativamente com o carvão, os resíduos de biomassa e os RSU têm um teor de enxofre relativamente mais baixo [Werther et al., 2000; Saxena e Jotshi, 1994; Sami et al., 2001]. No

entanto, no caso das LRU o teor de enxofre é comparável com o dos carvões [Werther e Ogada, 1999; Werther et al., 2000].

### 2.2.2 Formação e redução de SO<sub>2</sub>

Zaugg et al. [1989] referem que durante a queima do combustível o enxofre produz SO<sub>2</sub> e, em menor escala, SO<sub>3</sub>. Quantidades vestigiais de H<sub>2</sub>S, COS e CS<sub>2</sub> podem também ser encontradas. Em condições de excesso de ar praticamente todo o enxofre é emitido como SO<sub>2</sub>. Anthony e Lu [1998] verificaram, num estudo experimental em leito fluidizado, que a formação de SO<sub>3</sub> correspondia a menos de 5 % do total de enxofre emitido (SO<sub>2</sub>+SO<sub>3</sub>) e mesmo com adição artificial de SO<sub>2</sub> ao sistema, a conversão em SO<sub>3</sub> não sofreu incremento.

Normalmente, a cinza do combustível contém algum cálcio livre, o qual nas condições de operação do leito fluidizado, calcina e age como adsorvente, fixando o enxofre como sulfato de cálcio. No entanto, a quantidade de SO<sub>2</sub> retida nas cinzas é demasiado pequena para satisfazer os requisitos legais de emissão.

Uma forma de reduzir as emissões de SO<sub>2</sub> em leito fluidizado é a adição de calcário directamente ao processo de queima. As condições favoráveis de operação deste sistema fornecem uma gama de temperaturas óptima para a retenção (800-850 °C) e longos tempos de residência (várias horas) [Stantan, 1983; Schouten a van den Bleek, 1995; Lyngfelt e Leckner, 1992].

Lyngfelt et al. [1993] constataram que o tempo de residência das partículas de sorvente em sistemas industriais era, em termos médios, de aproximadamente 10 horas.

Uma consequência directa do longo tempo de residência das partículas de adsorvente no sistema é a independência da eficiência da captura do enxofre face ao local de alimentação do CaCO<sub>3</sub> [Liu e Gibbs, 1988].

Este método de dessulfuração permite manter baixas emissões de SO<sub>2</sub> durante a queima de combustíveis com alto teor de enxofre sem afectar a eficiência global da combustão [Tang e Engstrom, 1987; Haji-Sulaiman e Scaroni, 1991].

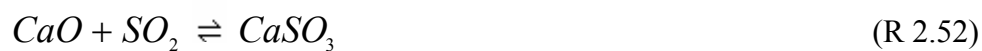
A captura do enxofre ocorre segundo as seguintes reacções globais [Anthony et al., 2001; Anthony e Granatstein, 2001; Jinsheng e Anthony, 2003; Zhang et al., 2003] envolvendo primeiro a calcinação do  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  (R 2.50) e sua posterior sulfatação a  $\text{CaSO}_4$  (R 2.51):



Normalmente, as condições operatórias de combustão em leito fluidizado limitam-se a um intervalo de temperatura entre 800 e 900 °C e condições globais oxidantes. No entanto, dentro do leito existe uma alternância entre condições oxidantes e redutoras devido ao fenómeno das bolhas que transportam o ar através da fase densa (areia), evitando uma mistura completa, baixando a concentração do  $\text{O}_2$  e aumentando a concentração de gases redutores ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e hidrocarbonetos) na fase densa, onde se encontra o calcário. Este fenómeno é ainda mais acentuado pela divisão do ar de combustão em andares [Lyngfelt et al., 1997; Lyngfelt e Leckner, 1998; Anthony e Granatstein, 2001]. Deste modo, embora o produto principal resultante da sulfatação seja o  $\text{CaSO}_4$ , pequenas quantidades de  $\text{CaS}$  (< 1 %) têm sido também encontradas nas cinzas do leito [Mattisson e Lyngfelt, 1995; Lyngfelt e Leckner, 1998].

Dois mecanismos têm sido sugeridos para o passo de sulfatação (R 2.51) [Anthony e Granatstein, 2001].

O primeiro passa pela formação de  $\text{CaSO}_3$  e sua posterior oxidação a  $\text{CaSO}_4$  (R 2.52 e R 2.53):



O segundo mecanismo assume a oxidação do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  que, por sua vez, reage directamente com o  $\text{CaO}$  para formar  $\text{CaSO}_4$  (R 2.54 e R 2.55):



Apesar de se encontrar na literatura alguns trabalhos que referem o mecanismo via  $\text{SO}_3$  [Burdett, 1980; Schouten e van den Bleek, 1995; Wieczorek-Ciurowa, 1995] a sua importância parece ser limitada, uma vez que a concentração de equilíbrio de  $\text{SO}_3$  é cerca de 5-10 % da concentração de  $\text{SO}_2$  (para temperaturas entre 850-900 °C) e, em sistemas de leito fluidizado, a sua concentração encontra-se tipicamente uma ordem de magnitude abaixo dos níveis de equilíbrio [Burdett, 1983; Dennis e Hayhurst, 1988].

Por outro lado, Dennis e Hayhurst [1990] mostraram que a velocidade da reacção de sulfatação é independente da concentração de  $\text{O}_2$ , o que à partida afasta a necessidade da formação do intermediário  $\text{SO}_3$  para aquela reacção se dar. Os mesmos autores verificaram ainda que a velocidade de reacção do  $\text{CaO}$  com uma mistura de  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  era similar à da reacção directa com  $\text{SO}_3$ . Estas conclusões foram reforçadas mais tarde por Allen e Hayhurst [1996a e 1996b] que, suportando o mecanismo via  $\text{CaSO}_3$ , incluíram também as seguintes reacções:



Durante a reacção de sulfatação em leito fluidizado, a conversão do  $\text{CaO}$  ronda 30-50 %, pelo que, normalmente, se utilizam quantidades de  $\text{CaO}$  2 a 3 vezes maiores do que a quantidade estequiométrica necessária para reter todo o enxofre do combustível [Anthony et al., 2001].

Zhang et al. [2003] trabalharam com partículas de  $\text{CaCO}_3$ , com diâmetro inferior a 5  $\mu\text{m}$  num reactor de combustível pulverizado. Estes investigadores, numa experiência a uma temperatura de cerca de 900 °C, observaram uma dependência do desempenho do calcário com o tipo de combustível, obtendo uma conversão máxima a  $\text{CaSO}_4$  de 50 %. Os autores verificaram que alguns minerais (alumino-silicatos), presentes nas cinzas dos combustíveis, reagiram com as partículas de adsorvente com velocidade maior do que a velocidade da reacção de sulfatação.

Em leito fluidizado utilizam-se partículas de adsorvente relativamente maiores, normalmente entre 0,1 e 2 mm [Lyngfelt e Leckner 1993; Lyngfelt et al., 1995; Mattison e Lyngfelt 1998; Abanades et al., 2000] e a explicação para a conversão incompleta do  $\text{CaO}$  a  $\text{CaSO}_4$  tem normalmente outra natureza. Zevenhoven et al. [1998] e Anthony e Granatstein [2001] observaram que, durante a calcinação do calcário, a porosidade do adsorvente aumenta

bastante (de valores próximos de 0 até 36-55 %). Com o início do processo de sulfatação os poros das partículas de CaO têm tendência a fechar, antes do núcleo das partículas estar sulfatado, uma vez que o volume molar do sulfato formado é consideravelmente maior (aproximadamente 3 vezes). Deste modo, desenvolve-se uma crosta impenetrável de CaSO<sub>4</sub> à volta da partícula.

Embora sejam reconhecidos três padrões distintos de sulfatação [Laursen et al., 2000; Anthony et al., 2001] o padrão descrito anteriormente é o mais comum para partículas maiores que 0,1 mm.

### 2.2.3 Influência da temperatura na captura do enxofre

Na literatura é referido frequentemente que, nos sistemas de leito fluidizado, ocorre um pico máximo na eficiência de captura do SO<sub>2</sub> pelo calcário a uma temperatura de cerca de 850 °C [Leckner e Åmand, 1987; Hansen et al., 1993; Anthony e Granatstein, 2001; Wang e Anthony, 2003].

Várias teorias têm sido sugeridas para explicar aquele fenómeno, incluindo reacções de redução do CaSO<sub>4</sub> com o CO, sinterização das partículas de sorvente, redução da concentração de O<sub>2</sub> no leito com o aumento da temperatura. Outras ideias baseiam-se na redução da concentração do SO<sub>3</sub> disponível para a reacção com o CaO e bloqueamento dos poros por aumento da velocidade de sulfatação com a temperatura.

Yates [1983] observou que em condições oxidantes não é possível explicar a ocorrência dum valor máximo, na eficiência de captura do SO<sub>2</sub> pelo calcário, a uma temperatura de cerca de 850 °C, com base na instabilidade termodinâmica do CaSO<sub>4</sub>, pelo que adiantou a hipótese de ocorrer a reacção de redução com o CO:



Lyngfelt e Leckner [1998] referem ainda a reacção de redução com o hidrogénio:



A teoria de que as reacções de redução do  $\text{CaSO}_4$  possam explicar a ocorrência de um máximo de temperatura na eficiência de captura do enxofre é actualmente defendida por vários investigadores [Lyngfelt e Leckner, 1989a,b, 1993, 1998; Hansen et al., 1993; Anthony e Granatstein, 2001].

Segundo Anthony e Granatstein [2001], a influência do efeito da sinterização do adsorvente pode, à partida, ser rejeitada uma vez que a curva de eficiência de captura versus temperatura varia abruptamente num intervalo de 20-50 °C, após o máximo ter sido atingido, e não de uma forma gradual, como seria de esperar naquele caso. Além disso, tal como Hartman e Trinka [1980], concluíram que o fenómeno de sinterização não se manifesta significativamente a temperaturas inferiores a 1000 °C. Outra objecção à teoria da sinterização é o facto do adsorvente ser capaz de recuperar a capacidade de sulfatação quando a temperatura baixa, após ser submetido a temperaturas mais elevadas (930-1000 °C) [Lyngfelt e Leckner, 1989a, Dennis e Hayhurst, 1984], enquanto que a sinterização é um processo irreversível.

O mesmo se aplica à teoria que tem por base o bloqueamento dos poros por aumento da velocidade de sulfatação a temperaturas mais elevadas, processo este que também seria irreversível [Anthony e Granatstein, 2001].

Como já foi referido anteriormente, a presença de  $\text{SO}_3$  é irrelevante para o processo de sulfatação. Mulligan et al. [1989] já tinha rejeitado esta hipótese com base no argumento de que, se fosse válida, a temperatura de eficiência máxima seria igual para todos os tipos de calcário, uma vez que a limitação seria na fase gasosa, e não das propriedades do calcário.

Dennis e Hayhurst [1984] realizaram experiências em reactores laboratoriais de leito fluidizado. Observaram, então, uma queda muito mais acentuada na eficiência de captura do enxofre com o aumento da temperatura na queima do carvão do que na queima numa mistura de gases. Por outro lado, Anthony e Granatstein [2001] referem trabalhos realizados sob condições oxidantes controladas que não manifestaram a queda abrupta da eficiência de captura de  $\text{SO}_2$  com o incremento da temperatura, frequentemente encontrada nos sistemas de combustão de leito fluidizado.

Dennis e Hayhurst [1984] sugerem que a diminuição da concentração do oxigénio com o aumento da temperatura pode explicar a ocorrência de um valor máximo para a eficiência de captura do  $\text{SO}_2$ , seguindo-se uma diminuição suave da eficiência, com o incremento da



temperatura, em condições oxidantes bem controladas. No entanto, a explicação da diminuição abrupta verificada em sistemas de combustão parece ser melhor descrita pela competição entre as reacções de sulfatação e de redução, com as reacções de redução a ganharem predomínio a temperaturas mais elevadas, libertando o SO<sub>2</sub> previamente adsorvido [Lyngfelt e Leckner, 1989a,b, 1993, 1998; Hansen et al., 1993]. Este processo, além de explicar a influência da temperatura na eficiência da captura do enxofre, explica também o efeito negativo da divisão do ar de combustão por andares, o qual promove no leito condições mais redutoras.

Mattisson e Lyngfelt [1995] verificaram a formação de CaS no leito em pequenas percentagens o que suporta experimentalmente a possibilidade avançada por Hansen et al.. [1991] da reacção global R 2.58 se dar segundo o mecanismo seguinte:



#### 2.2.4 Influência da concentração de SO<sub>2</sub> e da adição de calcário nas emissões de NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O e CO

A adição de calcário durante a combustão em leito fluidizado influencia as emissões de óxidos de azoto, isto é, o NO<sub>x</sub> tem tendência a aumentar e o N<sub>2</sub>O a diminuir [Leckner e Åmand, 1987; Brown e Muzio, 1991; Leckner et al. 1992]. Estudos experimentais mostram que o adsorvente catalisa a oxidação do HCN e do NH<sub>3</sub> a NO [Lee et al., 1987; Shimizu et al., 1992; Jensen et al., 1996] e catalisa também a redução do N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> [Lisa et al., 1991; Shimizu et al., 1992].

Åmand et al. [1993] observam que a própria concentração do SO<sub>2</sub>, independentemente dos efeitos catalíticos do adsorvente, influencia o mecanismo de formação e destruição dos óxidos de azoto. Estes autores concluíram que, injectando artificialmente SO<sub>2</sub> nos gases de combustão, se obtinham os mesmos efeitos nas emissões de NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O do que variando a concentração de SO<sub>2</sub> por adição de adsorvente. Num outro estudo, Anthony e Lu [1998] concluem que, adicionando SO<sub>2</sub> a um reactor de leito fluidizado, se obtém uma redução nas emissões de NO<sub>x</sub> e um incremento nas emissões de N<sub>2</sub>O.

Como atrás já foi referido, os radicais O, OH e H, têm um papel fundamental na oxidação homogénea dos compostos de azoto a NO (R 2.7, R 2.14 e R 2.16) e na redução homogénea do N<sub>2</sub>O (R 2.24 e R 2.25). Portanto, qualquer fenómeno que provoque uma diminuição da concentração daqueles radicais, poderá resultar em menores emissões de NO e em emissões mais elevadas de N<sub>2</sub>O [Dam-Johansen et al., 1993; Åmand et al., 1993; Anthony e Lu, 1998]. Anthohy e Lu [1998] observaram que a conversão do N-combustível aumentava com a adição de SO<sub>2</sub> e, portanto, concluíram que o aumento da concentração de N<sub>2</sub>O não estava associado à diminuição do NO, afastando a hipótese de se formar N<sub>2</sub>O por redução do NO.

A concentração de CO também parece ser sensível à presença de SO<sub>2</sub>. Normalmente a emissão de CO aumenta com o incremento da concentração de SO<sub>2</sub> [Anthony e Lu, 1998].

Dam-Johansen et al. [1993] e Åmand et al. [1993], sugeriram que a influência do SO<sub>2</sub> nas emissões de CO e de NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O se fizesse sentir pelo seu efeito catalítico na recombinação dos radicais H e OH através das reacções propostas por Tserregounis e Smith [1984], onde M representa um terceiro corpo:



Quer a recombinação ocorra via R 2.63, quer via R 2.64, a concentração dos radicais H e OH pode ser compensada pela reacção rápida R 2.65 [Anthony et al., 1993].

A oxidação do CO em leito fluidizado é normalmente descrita através da seguinte reacção global [Valk, 1995]:



A reacção R 2.66 não é cineticamente favorável e é mais provável que a oxidação ocorra via reacção com o radical OH [Anthony e Lu, 1998]:



que juntamente com a reacção R 2.65 pode ser descrita globalmente como:



Isto significa que qualquer processo que remova os radicais H e OH pode suprimir a oxidação do CO.

Anthony et al. [1998] referem que o efeito catalítico do SO<sub>2</sub> é mais favorável em condições ricas em combustível e que o efeito se dilui quando a concentração de O<sub>2</sub> aumenta, devido à reacção:



Segundo estes autores, isto explica porque é que em algumas experiências realizadas em leitos borbulhantes, o efeito catalítico do SO<sub>2</sub> é menor, pois o leito opera em condições mais oxidantes do que na operação em leito circulante.

Jensen et al. [1996] fizeram uma revisão aos resultados obtidos em várias instalações de leito fluidizado e observaram que a influência da adição de calcário se poderia manifestar de três formas distintas:

- No caso da queima de combustíveis com baixo teor em matéria volátil (<10 % m/m), a adição de adsorvente pode resultar numa diminuição da emissão de NO<sub>x</sub>. Neste caso pouco N-volátil é emitido e quer a reacção heterogénea de oxidação catalítica a NO, quer a sua oxidação homogénea através dos radicais H e OH, permitida pela menor concentração de SO<sub>2</sub>, têm pouco significado. Por outro lado, o sorvente tem a possibilidade de catalisar a reacção de redução do NO pelo CO (R 2.43).
- Os outros dois casos envolvem a queima de combustíveis com médio, ou alto teor de matéria volátil, em que se pode observar um aumento na emissão de NO<sub>x</sub>. No entanto, em algumas situações ocorre uma diminuição da emissão de N<sub>2</sub>O e noutras a emissão deste gás não é afectada significativamente.

O aumento na emissão de NO<sub>x</sub> poderá ser explicado pelas reacções de oxidação do HCN e NH<sub>3</sub> a NO, catalisadas pelo calcário e favorecidas também pelo aumento da

concentração dos radicais H e OH. Estas reacções compensarão a redução do NO pelo CO catalisada pelo sorvente.

A diminuição da concentração do N<sub>2</sub>O é justificada, como já foi referido, pela sua reacção de decomposição sobre o calcário, favorecida também, pelo aumento da concentração dos radicais H e OH.

As situações em que a emissão de N<sub>2</sub>O não é afectada significativamente, foram obtidas principalmente em instalações de leito circulante, onde uma parte significativa do N<sub>2</sub>O é formada na zona livre acima do leito. Os autores sugerem que o HCN sofre ali uma oxidação homogénea, ou heterogénea sobre o CaSO<sub>4</sub>, a N<sub>2</sub>O que compensa o aumento da decomposição do N<sub>2</sub>O introduzida pelo CaO.

## 2.3 ESTUDO DA REACTIVIDADE

### 2.3.1 Reactividade do carbonizado

A presença de material não queimado nas cinzas volantes, elutriadas dos equipamentos de combustão, afecta significativamente a eficiência das caldeiras, perturba o funcionamento dos precipitadores electrostáticos e pode colocar entraves a possíveis aplicações das próprias cinzas, como por exemplo, a sua incorporação no cimento para produção de betão nas cimenteiras. Qualquer factor que leve à diminuição da reactividade dos carbonizados, na reacção de oxidação com o O<sub>2</sub>, pode contribuir para incrementar o teor em material não queimado nas cinzas volantes.

A reacção do carbonizado com o O<sub>2</sub> é frequentemente descrita na literatura [Essenhig, 1981; Khan, 1987] como sendo governada pelos seguintes passos:

- Transferência de massa por difusão do O<sub>2</sub> para a superfície do sólido;
- Adsopção química nos centros activos da superfície;
- Reacção química;
- Desorpção dos produtos de reacção da superfície;
- Transporte de massa dos produtos de reacção da superfície do sólido.

Deste modo, de acordo com o modelo cinético de reacção de um sólido poroso com um gás, podem ocorrer três regimes diferentes [Smith 1982, Tsai e Scaroni, 1987; Bar-Ziv e Kantorovich, 2001; Lu et al., 2002]:

- Regime I – condições de controlo cinético;

- Regime II – condições de controlo parcial por difusão;
- Regime III – condições de controlo por difusão.

Estes três regimes podem ser visualizados na Figura 2.3.

A reactividade de um carbonizado aumenta com o incremento da temperatura. Logo, a baixas temperaturas, a velocidade da reacção química é mínima e uma molécula de  $O_2$  que entre num poro tem uma elevada probabilidade de se difundir profundamente, antes de reagir com a superfície do sólido. Neste caso, a queima da partícula ocorre internamente, mantendo o seu diâmetro constante e diminuindo a sua densidade. A velocidade de reacção global é limitada pela velocidade da reacção química sendo este o seu passo controlador (Regime I).

Com o aumento da temperatura, a velocidade de reacção química aumenta exponencialmente e o consumo de  $O_2$  excede a taxa de difusão interna. Então, uma molécula de  $O_2$  que entre num poro tem uma elevada probabilidade de reagir, antes de penetrar profundamente na partícula. A reacção dá-se simultaneamente na superfície interna e externa do sólido. Tanto o diâmetro da partícula como a sua densidade vão diminuindo durante a queima. Os fenómenos de transferência de massa por difusão interna começam a tornar-se importantes na limitação da velocidade global de reacção (Regime II).

A temperaturas elevadas a reacção ocorre apenas na superfície externa da partícula diminuindo o seu diâmetro e mantendo-se a sua densidade constante. A velocidade de reacção é controlada pela difusão externa na camada limite à volta da partícula (Regime III).

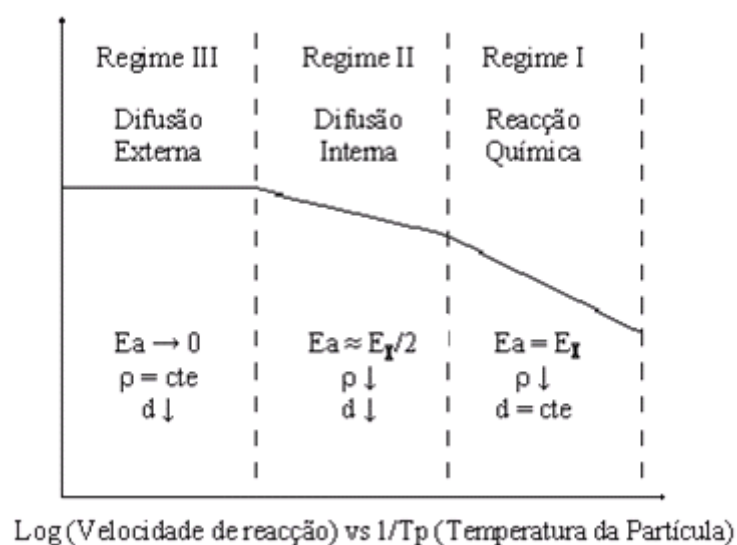


Figura 2.4 – Regimes de controlo durante a reacção de oxidação heterogénea de carbonizados, adaptado de Smoot [1993].

Na ausência de limitações impostas à transferência de massa, é a reacção química do sólido que limita a velocidade de reacção. Por sua vez, a velocidade de reacção está limitada pela área de superfície activa [Radovic et al., 1983; Laine et al., 1963], pelo teor em matéria volátil e humidade [Bar-Ziv e Kantorovich, 2001] e pela catálise devido a impurezas [Khan, 1987].

A reactividade de um carbonizado depende bastante do tratamento térmico a que esteve submetido, como por exemplo, o tempo, a velocidade de aquecimento e a temperatura final, e o seu valor pode variar bastante [Radovic et al., 1983; Tsai e Scaroni, 1987; Wells e Smoot, 1991; Cai et al., 1996; Shim e Hurt, 2000].

Estudos feitos por Hurt et al. [1998] mostram que a reactividade da própria partícula de carbonizado pode diminuir por desactivação durante a combustão. Os autores sugerem três mecanismos para explicar o fenómeno: primeiro existe uma segregação natural dos componentes menos reactivos que se vão acumulando, juntamente com a cinza, enquanto que os centros mais activos se vão consumindo a maiores velocidades; segundo, pode-se ir formando uma camada de cinzas, o que constitui um obstáculo à penetração do O<sub>2</sub>, reduzindo a velocidade de oxidação do carbonizado remanescente; terceiro, a exposição da partícula a temperaturas elevadas pode levar à diminuição da superfície interna e da reactividade intrínseca do carbonizado por perda de centros activos, ou por diminuição da reactividade dos próprios centros activos.

Este último mecanismo foi apontado recentemente por Zolin et al. [2002] como o principal efeito na perda de reactividade devido à temperatura. Estes autores afirmam ainda que o factor pré-exponencial da equação de Arrhenius pode contabilizar aquela perda e serve como termo de comparação entre valores da reactividade de carbonizados.

O tratamento térmico a temperaturas elevadas provoca transformações na matriz carbonosa, que envolve a perda de átomos de hidrogénio e oxigénio, a perda de centros de carbono de cadeias laterais e a eliminação de defeitos na estrutura, considerados na literatura como potenciais centros activos para a reacção de oxidação [Hurt et al., 1998; Senneca et al., 1998]. As temperaturas elevadas promovem ainda a coalescência de poros, diminuindo a superfície interna do carbonizado [Cai et al., 1996].

### 2.3.2 Medição da reactividade por termogravimetria

Um dos métodos mais utilizados para a análise da reactividade é a análise por termogravimetria, que consiste no registo da perda de massa em função do tempo, a temperatura constante, ou em função da temperatura em atmosfera reactiva.

Num termograma, a curva de queima normalmente exhibe três regiões distintas. A primeira diz respeito a um período inicial de indução, no qual a velocidade de reacção aumenta lentamente com o tempo. Na segunda região, a velocidade de perda de massa aumenta passando por um valor máximo (onde o declive da curva de perda de massa é linear). Na terceira região, o declive da curva decresce, até estabilizar.

O aumento no declive no termograma pode ser interpretado como correspondendo ao alargamento e surgimento de microporos, por gaseificação da matriz sólida durante a reacção, dando origem ao crescimento da superfície interna. O período de decrescimento do declive poder-se-á atribuir à coalescência de poros, à diminuição de massa remanescente, à diminuição de centros activos e à perda de actividade catalítica [Tsai e Scaroni, 1987].

A estrutura do carbonizado muda com o evoluir da reacção, alterando desta forma o próprio valor da reactividade. Deste modo, para definir uma reactividade representativa num termograma, diversos métodos foram sendo propostos na literatura.

Jenkins et al. [1973] propuseram a equação seguinte (Eq. 2.1), onde  $W_0$  representa a massa reactiva de carbonizado, na base seca e sem cinzas, no início da reacção, e  $(\partial W/\partial t)_{max}$  representa a velocidade de perda de massa máxima que ocorre na zona linear da curva do termograma.

$$R_{t,max} = -\frac{1}{W_0} \times \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right)_{max} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

No entanto, em alguns termogramas a zona rectilínea poderá ser bastante pequena, não contendo pontos suficientes para obter um valor de  $(\partial W/\partial t)_{max}$  reproduzível.

Para obviar este problema, Tomita et al. [1977] calcularam, então, a reactividade através da equação 2.2:

$$R_u = -\frac{1}{W_u} \times \frac{\partial W}{\partial t} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

$W_u$  representa a massa não reagida de carbonizado, em base seca e sem cinzas, no instante  $t$  e  $(\partial W/\partial t)$  o declive da curva de perda de massa no mesmo instante. Os autores definiram dois parâmetros de reactividade,  $R_i$  que representa a velocidade inicial e  $R_c$  que representa a velocidade constante de perda de massa.

Tsai e Scaroni [1987] utilizando os métodos anteriores encontraram algumas dificuldades em comparar a reactividade ao longo de um período de reacção pelo que, propuseram uma estimativa de reactividade média ( $R_a$ ), que representa o período de reacção em análise pela equação 2.3:

$$R_{a,x\%} = \frac{\sum (R_u \times \Delta W)}{\sum \Delta W} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Este método implica uma divisão do termograma em vários segmentos com um intervalo de tempo previamente arbitrado e  $R_u$  representa a velocidade de reacção instantânea dada pela Eq. 2.2, correspondendo  $\Delta W$  à perda de massa no segmento de intervalo de tempo definido. O somatório de  $\Delta W$  está compreendido entre qualquer valor do intervalo de 0 a 100 % e equivale ao índice  $x$  % de  $R_a$ . Estes autores verificaram que para perdas de massa superiores a 50 % o valor de  $R_a$  mantinha-se relativamente constante.

### 2.3.3 Carbonizados de carvão

Como já foi referido, durante a combustão de combustíveis sólidos, a conversão da partícula ocorre em duas etapas: a pirólise ou volatilização e a reacção de oxidação heterogénea do material carbonizado remanescente, após a libertação dos voláteis. No caso do carvão, este último passo é muito mais lento e, portanto, constitui o passo determinante em termos de velocidade do processo de combustão. Por exemplo, no caso da combustão de carvão pulverizado, em que o tamanho médio das partículas é aproximadamente de 75  $\mu\text{m}$  e as velocidades de aquecimento andam na ordem dos  $10^4$ - $10^5$  K/s [Smith, 1982; Cai et al., 1996; Lu et al., 2002], a matéria volátil liberta-se nos primeiros 10-100 ms, enquanto que a queima do carbonizado demora entre 1-4 s [Field et al., 1967]. Na combustão em leito fluidizado o diâmetro das partículas é maior (normalmente entre 1 a 10 mm) e a taxa de aquecimento é



menor  $10^3$ - $10^4$  K/s [Tyler, 1979; Wang e Thomas, 1992], resultando em tempos de volatilização entre 1-15 segundos e em tempos de combustão entre 10-500 segundos, conforme o tamanho da partícula [Smoot e Smith, 1985]. Agarwal e La Nauze [1989] relatam, nos seus trabalhos, tempos típicos de queima de cerca de 1000 s, para partículas de carbonizado de carvão com 10 mm de diâmetro em condições típicas de leito fluidizado.

Na literatura podem ser encontrados valores de energia de activação para carbonizados, de diferentes carvões de diversas origens, obtidos experimentalmente em estudos independentes. Khan [1987] aponta para valores de energia de activação de  $\approx 130$  kJ/mol, afirmando consistência com os obtidos por Radovic [1982]. Tsai e Scaroni [1987], que obtiveram valores de energia de activação relativamente constantes ( $\approx 125$  kJ/mol), para carbonizados preparados a partir de carvões distintos. Zolin et al. [2002], concordando com os valores obtidos por Suuberg et al. [1988], apontam um valor comum de  $\approx 135$  kJ/mol para todos os carbonizados estudados pelos autores, incluindo carbonizados preparados a partir de biomassa. Podem ainda ser referidos Patel et al. [1988] e, mais recentemente, Russel et al. [1998], cujas conclusões foram idênticas às anteriores.

#### **2.3.4 Carbonizados de resíduos**

Os resíduos do tipo CDR, LRU e biomassa têm um comportamento completamente diferente do apresentado pelo carvão. Devido ao baixo teor de carbono fixo e elevado conteúdo em matéria volátil, quando comparados com o carvão. O passo respeitante à queima do carbonizado perde importância relativamente à volatilização e queima dos voláteis. Ogada e Werther [1996] estudaram a co-combustão de LRU com carvão e concluíram que a combustão das LRU era caracterizada por uma concentração muito inferior de carbono no leito ( $0,15$  kg/m<sup>3</sup>), relativamente à combustão de carvão betuminoso ( $27,4$  kg/m<sup>3</sup>). Por outro lado, verificaram que a reactividade do carbonizado das LRU com o O<sub>2</sub> era superior à do carbonizado do carvão.

Wornat et al. [1995] observam que os carbonizados de biomassa contêm maior teor de oxigénio e menor teor de hidrogénio, relativamente aos carbonizados de carvão e, por esse facto, não se desenvolvem estruturas gráficas no sólido durante a volatilização, como sucede no caso dos carvões. Deste modo, nos carbonizados de biomassa originam-se estruturas mais desordenadas levando a uma reactividade maior, especialmente na fase final da combustão.

Na literatura encontram-se poucos estudos relativos à determinação da energia de activação de carbonizados de biomassa e resíduos urbanos, na reacção com o O<sub>2</sub>, obtidos em condições de leito fluidizado. Adánez et al. [2001] obtiveram energias de activação à volta dos 140kJ/mol, para carbonizados de cinco diferentes tipos de madeira. Estes valores são concordantes com os obtidos noutros trabalhos com carbonizados de biomassa e resíduos do tipo CDR [Janse et al., 1998; Di Blasi et al., 1999; Cozzani, 2000].

A reactividade do carbonizado com o NO também tem sido estudada. Glaborg et al. [2003] referem que os carbonizados de combustíveis do tipo da biomassa são, normalmente, mais reactivos que os carbonizados de carvão. Este fenómeno poderá ser atribuído aos maiores teores em Ca, Fe e Mg, e ainda a superfícies de BET superiores, apresentados pelos carbonizados de biomassa [Johsson e Dam-Johansen, 1991].

## 2.4 IMPLICAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS

A biomassa, juntamente com os resíduos urbanos, constitui em termos de importância relativa, o terceiro maior recurso de energia primária depois do carvão e do petróleo [Bapat, et al., 1997].

A substituição parcial dos combustíveis fósseis por combustíveis deste género, normalmente classificados como fontes renováveis de energia, tem a vantagem adicional de produzir emissões neutras de CO<sub>2</sub> [Easterly e Burnham, 1996; Hein e Bemtgen, 1998]. Isto é particularmente relevante no que diz respeito às medidas de combate ao aquecimento global do planeta.

A utilização destes resíduos como combustíveis, em vez da sua deposição directa em aterro, minimiza os custos de deposição, bem como a libertação de gases de efeito de estufa, porque evita a libertação de CH<sub>4</sub>, originado pela sua decomposição, cujo impacto é considerado 21 vezes mais potente que o CO<sub>2</sub> [Sami et al., 2001].

Na literatura refere-se frequentemente que o azoto constituinte de combustíveis do tipo da biomassa é convertido em radicais NH<sub>i</sub>, provenientes da libertação de NH<sub>3</sub>, durante a combustão [Hein e Bemtgen, 1998; Spiethoff e Hein, 1998]. Estes radicais são apontados como potenciais redutores *in situ* do NO<sub>x</sub> formado [Miller e Bowman, 1989; Miller e Glaborg, 1999].

Por outro lado, este tipo de combustíveis possui teores em enxofre menores e teores em cálcio superiores relativamente ao carvão prevendo-se, por isso, emissões de SO<sub>2</sub> também relativamente mais baixas [Hein e Bemtgen, 1998; Spiethoff e Hein, 1998].

Algumas propriedades físicas e químicas de alguns tipos de resíduos poderão originar desvantagens, na sua utilização. A presença de elevados teores de humidade atrasa a libertação dos voláteis e diminui a temperatura de combustão, afectando a qualidade da combustão [Hellwig, 1985; Saastamionen, 1994; Werther et al., 2000]. Os valores de massa volúmica de alguns materiais, como o serrim e os RSUs (50-200 kg/m<sup>3</sup>), são muito baixos relativamente ao do carvão betuminoso (700-900 kg/m<sup>3</sup>), complicando o seu processamento, transporte, armazenamento e alimentação [Davidson, 1999; Werther et al., 2000]. Outro factor negativo poderá ser o seu teor em cinzas. As LRU caracterizam-se por terem teores em cinzas na ordem dos 30-50 % (m/m), em base seca. Este factor poderá trazer custos acrescidos nos sistemas de retenção de cinzas e seu posterior encaminhamento [Werther e Ogada, 1999]. Outro problema, relacionado com alguns tipos de resíduos, é a presença de elevados teores de metais alcalinos, como o sódio e o potássio, na sua matéria mineral. Bapat et al. [1997], relacionam as baixas temperaturas de fusão das cinzas, resultantes da combustão de alguns resíduos, com a presença de K<sub>2</sub>O. Estes autores atribuem a este fenómeno os problemas de aglomeração, encontrados em leito fluidizado, e de formação de depósitos e corrosão nas superfícies de transferência de calor, encontrados em algumas instalações.

A presença de teores em cloro mais elevados em alguns resíduos, relativamente aos teores em cloro nos carvões, conduz a emissões mais elevadas de HCl para a atmosfera e, por outro lado, a problemas acrescidos em termos de corrosão [Werther et al., 2000; Sami et al., 2001].

## **2.4.1 Preparação e alimentação**

### *2.4.1.1 Resíduos de madeira e biomassa*

Este tipo de material pode ser bastante heterogéneo. Além disso, a parte correspondente às folhagens e a alguns tipos de casca, como por exemplo a casca de eucalipto, poderão criar problemas a nível de manuseamento e alimentação, se não for utilizado o equipamento apropriado [Boylan, 1996]. A nível de preparação, este tipo de combustível poderá ser submetido a um processo de secagem natural, ou artificial, antes de ser triturado para obtenção de uma gama granulométrica apropriada ao sistema de combustão.

A baixa densidade de alguns resíduos de biomassa, como é o caso do serrim, inviabilizam a utilização de equipamento de alimentação, originalmente dimensionado para carvão. Abbas et al. [1995] registaram perdas significativas no valor do caudal de descarga do alimentador, bem como, entupimentos por compactação do material em alguns pontos do sistema e ainda, a formação de pontes de material impedindo a descarga dos silos de armazenagem.

Por outro lado, Schneider [1998] acompanhou o sistema de alimentação de biomassa a uma caldeira de leito fluidizado. O autor refere que com pequenas alterações, introduzidas no sistema de alimentação, a instalação funciona actualmente sem problemas relevantes. Outros estudos levados a efeito nos EUA e na UE, encontram-se resumidos em Davidson [1999]. As principais conclusões apontam no sentido de ser preferível a utilização de um segundo sistema de alimentação para a biomassa, independente daquele usado para o carvão. Recorrendo ao mesmo sistema para ambos os combustíveis, podem ocorrer limitações em termos de caudal nominal de alimentação, bloqueamento nos silos de combustível com formação de pontes, segregação entre os diferentes materiais no silo, entupimento dos bocais de descarga e alimentação irregular, entre outros.

#### 2.4.1.2 *Resíduos sólidos urbanos*

Este género de resíduo é caracterizado por uma composição extremamente variável, em termos sazonais, e dependente da localização geográfica [DeLallo et al., 1996]. A heterogeneidade do próprio material impossibilita, muitas vezes, a utilização directa de RSU não processados, em instalações projectadas para queima de carvão [Ruth, 1998]. Normalmente, a sua fase de preparação consiste na separação de metal ferroso, metal não ferroso, vidro e outros materiais não combustíveis, de modo a obter um combustível derivado de resíduo (CDR) mais uniforme, com menor teor em inertes e maior poder calorífico. O CDR pode posteriormente ser triturado e ser submetido a uma acção de densificação, conforme o tipo de instalação de queima. O fornecimento de CDR tem que ser garantido primeiro, em quantidades suficientes e contínuas, antes de se fazer qualquer tipo de modificações no sistema, ou, antes da construção de uma nova instalação de queima.

Em termos de rendimento, por cada tonelada de CDR produzido podem ser necessárias até 2,6 toneladas de RSU [DeLallo e Zaharchuk, 1994]. A quantidade de RSU produzida nos países mais desenvolvidos situa-se entre 1,5 e 2 kg por pessoa diariamente. Em Portugal, a quantidade de RSU enviada para aterro em 2002, sem qualquer tipo de aproveitamento,

representava cerca de  $2,5 \times 10^6$  toneladas. Isto representa um potencial térmico de cerca de  $500 \text{ MW}_t$ , se for assumido um PCI do CDR de  $15 \text{ MJ/kg}$  e  $8000 \text{ h/ano}$  de funcionamento de uma central, e uma potência eléctrica instalada de  $150 \text{ MW}_e$ .

Saxena e Jotshi [1994] relatam experiências de combustão de RSU/CDR, realizadas em várias instalações piloto e comerciais de leito fluidizado nos EUA. Numa das instalações, a trabalhar sob pressão e sem permutador no leito, a preparação do RSU consistiu numa trituração abaixo de  $50 \text{ mm}$ . A alimentação do combustível foi realizada através de um tubo vertical imerso no leito tendo sido registadas algumas dificuldades associadas à válvula de vedação da alimentação. Por outro lado, observou-se que a combustão desenvolvia-se, preferencialmente, junto à boca de descarga do tubo de alimentação e verificou-se a formação de alguns aglomerados na zona do leito. O controlo da temperatura no leito era feito, de modo deficiente, recorrendo a elevados excessos de ar ( $\text{O}_2$  à saída entre  $13\text{-}16 \%$ ), variando o seu valor entre  $570\text{-}740 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Noutra instalação, a trabalhar à pressão atmosférica e com controlo de temperatura por permutador imerso no leito, o material após trituração, era alimentado pneumáticamente por injeção perto da placa distribuidora de ar. Aqui foram observados alguns problemas de entupimento na linha de alimentação.

Numa outra instalação comercial, que processa cerca de  $400 \text{ ton/dia}$ , os RSU foram preparados como CDR e alimentados a cerca de  $0,6 \text{ m}$  do topo do leito. O sistema revelou alguma dificuldades de operação levando à implementação de modificações no triturador e em todos os pontos onde surgiram entupimentos. O ponto de alimentação foi transferido para dentro do leito a cerca de  $0,3 \text{ m}$  da placa distribuidora do ar e o sistema opera agora com maior fiabilidade.

Uma desvantagem apontada à queima de CDR, reside num incremento no inventário de sólidos resultante do processo de queima [Klosky e Anderson, 1995]. Para obviar esta situação foi desenvolvido um processo, designado por SlurryCarb<sup>TM</sup>, que consiste na produção de uma pasta de combustível que é pressurizada ( $8\text{-}14 \text{ MPa}$ ) e aquecida acima do ponto de ebulição ( $250\text{-}315 \text{ }^\circ\text{C}$ ), de modo a manter o estado líquido, mantendo-se assim por um período máximo de  $30 \text{ minutos}$ . Através deste processo, removem-se os grupos funcionais oxigenados com libertação de  $\text{CO}_2$ , o que origina perdas de massa na ordem de  $20 \text{ a } 70 \%$ , conservando-se, no entanto, cerca de  $95\text{-}98 \%$  do teor energético inicial. Esta pasta é posteriormente alimentada ao reactor.

Outro processo mais simples, passa pela densificação do material através da produção de “*pellets*” de CDR.

#### 2.4.1.3 *Lamas residuais urbanas*

Normalmente as LRU possuem teores de água até 90 % em massa, pelo que, são desidratadas mecanicamente, obtendo-se reduções naquele teor para cerca de 60 %.[Werther e Ogada, 1999]. Posteriormente, podem ser submetidas a um processo térmico de secagem, em que a humidade final se situa normalmente abaixo dos 10 % em massa [Werther e Ogada, 1999].

Os principais problemas encontrados durante o manuseamento das LRU são: o cheiro desagradável; a incompatibilidade demonstrada em alguns sistemas de alimentação dimensionados para carvão pulverizado, devido à natureza fibrosa de algumas lamas, apesar de estarem secas; a pouca eficiência na trituração, em sistemas desapropriados, devido ao aquecimento do material cujo comportamento se tornava mais plástico; problemas de abrasão e entupimentos, especialmente resultantes quando o diâmetro das partículas era menor que 1 mm [Davidson, 1999].

O problema do cheiro foi resolvido por um processo designado por Swiss Combi<sup>®</sup>, desenvolvido na década de 80 e adoptado em vários países e que consiste numa fase de digestão das LRU, onde ocorre libertação de gases ricos em metano, cujo conteúdo energético é posteriormente aproveitado na fase de secagem. A secagem das lamas é feita a cerca de 150 °C, num secador de tambor rotativo. Os finos gerados são separados e misturados com as lamas húmidas, facilitando a secagem das mesmas. Esta tecnologia gera um produto granulado (Biogran<sup>®</sup>) de dimensões regulares de cerca de 5 mm de diâmetro, de elevada estabilidade e esterilidade, níveis de odor bastante aceitáveis, sendo de muito fácil manipulação.

As principais vantagens na secagem das lamas são fortalecer o seu poder calorífico, facilitar o seu manuseamento e baixar o seu custo de transporte. As desvantagens existentes estão associadas aos custos de preparação e secagem.

Philippek e Werther [1997] demonstraram a viabilidade da co-combustão de lamas húmidas, com 70 % (m/m) de água, com carvão num leito fluidizado, evitando deste modo, o processo dispendioso de secagem térmica e preparação das mesmas. A fracção máxima de LRU no

combustível foi de 0,7 em massa, pois para valores superiores, as temperaturas desciam significativamente. No entanto, Werther e Ogada [1999] afirmam que, para outros processos de termoconversão, como a co-combustão em caldeiras de carvão pulverizado, será necessária a secagem completa das lamas.

Anthony [1995] refere que a mono-combustão de LRU pode decorrer com percentagens de humidade até 60 % (m/m). No entanto, a recuperação do potencial energético das lamas torna-se mais eficiente com a diminuição do teor de água.

De uma maneira geral, na literatura consultada, é frequentemente referido que a opção pela co-combustão é um processo bastante vantajoso em relação à simples deposição em aterro, não só devido ao aproveitamento energético [Werther e Ogada 1999] dali resultante, mas também a nível de estabilização/inertização dos metais pesados presentes nas lamas [Lopes, 2002].

Resumindo, embora este tipo de resíduos seja caracterizado por apresentar baixos valores de massa volúmica e altos teores em humidade, no caso da Biomassa e CDR, e altos teores em cinzas e de humidade, no caso das LRU, os problemas encontrados relativos ao seu manuseamento, transporte e alimentação devem-se sobretudo ao uso de equipamento especialmente dimensionado para carvão.

A consulta de literatura sobre esta temática torna evidente que as misturas de carvão com resíduos se tornam mais difíceis de manusear. No entanto, é perfeitamente possível utilizar o mesmo tipo de equipamento existente para o uso de carvão, desde que a proporção de resíduo não seja excessiva (mais de 10-15 % em massa). Para maiores proporções de resíduos torna-se preferível a utilização de correntes de alimentação separadas em equipamentos independentes.

#### **2.4.2 Comportamento durante a combustão em leito fluidizado**

A técnica de combustão em leito fluidizado oferece uma grande versatilidade para queimar uma variada gama de combustíveis, podendo estes conter grandes quantidades de cinzas e de humidade. O combustível é queimado no seio de um material inerte quente (800-900 °C), no estado fluidizado por uma corrente de gás ascendente. A temperatura de operação neste tipo de sistemas é inferior à da queima de carvão pulverizado (1400 °C), mas o tempo de

residência das partículas de combustível no leito é bastante superior, mantendo-se a eficiência de combustão.

#### 2.4.2.1 *Resíduos de madeira e biomassa*

Gulyurtlu et al. [1995a] detectaram uma diminuição na eficiência de combustão, operando em leito fluidizado borbulhante (LFB), com o aumento da proporção de resíduos de madeira (estilha e casca de pinho e eucalipto) relativamente ao carvão, principalmente em condições de reduzida quantidade de ar secundário. Por outro lado, foi registado um aumento de temperatura na zona acima do leito, associado à queima de maiores quantidades de espécies voláteis introduzidas pela biomassa. Verificou-se que uma maior divisão de ar secundário, ao longo da zona livre acima do leito, era mais importante para o controlo da temperatura e proporcionava uma combustão mais completa. A forma como o ar secundário era introduzido assumia também um papel relevante, tendo sido observado que uma boa mistura dos voláteis com o ar secundário era essencial para a redução dos níveis de CO e hidrocarbonetos não queimados.

Van Doorn et al. [1995] verificaram, também, um aumento de temperatura na zona acima do leito quando utilizaram briquetes de pó de madeira, juntamente com carvão betuminoso e com antracite em LFB.

Experiências feitas em leito fluidizado circulante (LFC) por Carrasco et al. [1995] mostram outro tipo de comportamento. O perfil de temperaturas obtido, por estes autores, sugere a existência de segregação entre os combustíveis utilizados. O carvão queimava na zona funda do leito e a estilha de pinho queimava na zona acima do leito, pelo que, registaram uma descida de temperatura no topo do leito. A eficiência da combustão foi calculada entre os 90 e 99 %. Arnesto et al. [1997] chegaram ao mesmo tipo de resultados. Utilizando uma instalação de LFB Carrasco et al. [1995] obtiveram teores de material não queimado, nas cinzas resultantes, abaixo de 0,6 % e eficiências de combustão entre 96,9 e 99,5 %.

Peel [1989] investigou a combustão de serrim, entre outros tipos de biomassa, concluindo que para se obter uma combustão satisfatória o material teria de ser alimentado dentro do leito e, de preferência, logo a seguir à placa distribuidora. Quando a alimentação era feita no topo do leito, a volatilização e a ignição das partículas ocorria antes destas chegarem à superfície do leito. Nestas condições, a transferência de calor para o leito era muito baixa e a temperatura do leito baixava drasticamente. O mesmo tipo de observações foram feitas por Preto et al.

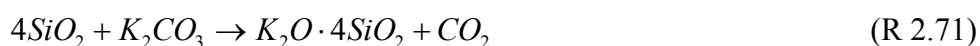


[1987] durante a queima de casca de arroz e, mais recentemente, por Gulyurtlu et al. [1999] durante a queima de pó de cortiça e Werther et al. [2000] durante a queima de cascas de café.

Bauer [1995] utilizou uma instalação piloto de LFB para a queima de carvão com madeira estilhaçada. Nesse trabalho foi observado um incremento claro nas velocidades de reacção, quando a proporção de biomassa seca era aumentada. Com biomassa húmida não foi detectada qualquer variação significativa, relativamente à queima do carvão, pois a presença de humidade aumentava o tempo de ignição do material, pelo que, compensava o aumento da reactividade introduzido pela biomassa.

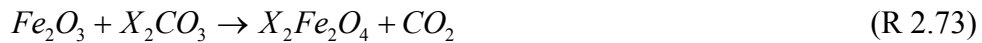
Kodim e Schultz [1997], analisando resultados obtidos num LFC de 240 MW<sub>t</sub>, observaram que a operação de co-combustão de madeira com carvão reduzia as perdas por material não queimado, melhorando a eficiência de combustão. O mesmo tipo de resultados foram obtidos por Fahlstedt et al. [1997], numa instalação piloto de 1MW, a queimar o mesmo tipo de combustível. Os autores explicam o sucedido com base na maior quantidade de matéria volátil libertada pela biomassa, relativamente ao carvão, que queima rapidamente e deixa um carbonizado mais poroso, o que acelera a velocidade de combustão.

Durante a combustão de resíduos de biomassa, em leito fluidizado, um dos maiores problemas que se põe é a aglomeração do leito. O processo de aglomeração (sinterização) começa quando parte das cinzas do combustível funde e se adere às partículas de areia e combustível [Bapat et al. 1997]. Normalmente, a areia utilizada é constituída essencialmente por SiO<sub>2</sub>, cujo ponto de fusão ocorre, aproximadamente, à temperatura de 1450 °C [Lin et al., 1997]. Outro fenómeno interessante é a possibilidade de reacção entre compostos de metais alcalinos (Na e K) e a sílica constituinte da areia do leito:



resultando mistura eutéticas com pontos de fusão de 874 e 764 °C respectivamente, valores bastante inferiores aos dos materiais de origem [Grubor et al., 1995; Bapat et al. 1997].

A presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no leito (por adição propositada, ou, por presença nas próprias cinzas) inibe a formação daquelas misturas eutéticas, porque o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reage preferencialmente com os compostos alcalinos:



onde, o X representa o sódio, ou o potássio, os quais reagindo com o  $Fe_2O_3$  originam compostos com pontos de fusão superiores a 1135 °C [Grubor et al., 1995; Bapat et al. 1997].

Os principais sintomas de início do processo de aglomeração são o aumento acentuado das flutuações da queda de pressão no leito e o aparecimento de gradientes assinaláveis da temperatura do leito [Werther et al. 2000]. Este fenómeno resulta da presença de sódio e, sobretudo, de potássio nas cinzas dos resíduos. No entanto, nos combustíveis do tipo CDR, LRU e serrim não existem teores assinaláveis daqueles elementos.

#### 2.4.2.2 Combustível derivado de resíduo

Anthony [1995] refere que uma temperatura de combustão entre 815 e 870 °C é adequada à queima de RSU, garantindo uma destruição completa dos compostos orgânicos gasosos num sistema de leito fluidizado. Comparativamente às exigências de temperatura mínima requeridas por outras tecnologias de combustão (> 1000 °C), esta gama de temperaturas é bastante menor.

Para a combustão de RSU processados, Saxena e Jotshi [1994] analisaram dados obtidos em várias instalações piloto de combustão em leito fluidizado. Estes investigadores realçam a necessidade de operar com excessos de ar elevado (> 200 %) para controlar a temperatura do leito, quando se opera sem permutador de calor naquela zona. Resultados obtidos numa outra instalação, funcionando com um permutador no leito, mostraram que o excesso de ar mínimo para se obter uma combustão estável era de 40 %. As temperaturas registadas ao longo do reactor foram bastante uniformes, quando se alimentava o combustível perto da placa distribuidora do ar. A eficiência de conversão do combustível foi bastante elevada nas várias instalações piloto estudadas (> 99 %).

Numa outra instalação à escala industrial, a eficiência de conversão foi igualmente elevada tendo sido obtido um teor de material combustível inferior a 0,05 e 1 %, nas cinzas do leito e do ciclone, respectivamente. O reactor foi operando com cerca de 20 % de excesso de ar, com uma temperatura de 540-740 °C no leito e a uma temperatura entre 850-870 °C na zona livre

acima do leito. Os mesmos investigadores referem ainda um estudo de co-combustão, de CDR com carvão, relatando que a introdução do CDR até cerca de 50 % em massa com o combustível não afectava negativamente a eficiência de combustão, tendo sido obtida uma conversão de carbono de 93 % nos dois casos. O reactor foi operado com um excesso de ar de 60 % com o carvão, e com 40 % de excesso de ar no caso da mistura de 50 % de CDR. A temperatura do leito e a da zona livre acima do leito foi, em ambos os casos, de 680 °C e 730 °C respectivamente. É de salientar ainda, o facto de a alimentação ser feita através de parafuso sem fim dentro do leito, logo acima da placa distribuidora de ar e do CDR possuir cerca de 30 % de humidade.

#### 2.4.2.3 *Lamas residuais urbanas*

Alguns ensaios de co-combustão de carvão com LRU, realizados numa caldeira de LFB de 350 MW<sub>t</sub>, são descritos por van Doorn et al. [1995]. As lamas apresentavam-se sob a forma de pequenos grânulos, facilitando a sua alimentação, a qual se demonstrou ser bastante regular. Deste modo, a combustão decorreu de forma bastante mais estável do que em relação à co-combustão com madeira e palha. A temperatura registada na zona livre acima do leito manteve-se igual, ou ligeiramente inferior à do leito.

Probst e Wehland [1995] queimaram um combustível granulado feito a partir de uma mistura de carvão com lamas (cerca de 20 % em massa), numa instalação experimental de 0,3 MW<sub>t</sub>, observando que o perfil de temperatura obtido ao longo da instalação era bastante estável.

Resultados de estudos de co-combustão de carvão com lamas húmidas, desidratadas mecanicamente, realizados numa instalação de LFC de 212 MW<sub>t</sub> são relatados em Davidson [1999]. À capacidade máxima da caldeira, foram observadas temperaturas mais baixas em cerca de 15-25 °C, na câmara de combustão, quando se adicionaram as lamas. Esta redução na temperatura era mais acentuada quando se operava a capacidades mais baixas da caldeira. No entanto, o gerador de vapor respondeu sempre positivamente.

De um modo geral, pode ser concluído que são poucos, ou inexistentes, os factores negativos associados ao desempenho e eficiência das caldeiras que, queimando habitualmente carvão, optam por utilizar pequenas quantidades (menos de 20 % em termos térmicos) de resíduos do tipo acima referidos [Davidson, 1999].

### 2.4.3 Formação de depósitos, incrustações e corrosão

Na combustão de carvão em leito fluidizado não é habitual acontecerem problemas significativos, relacionados com a formação de depósitos, incrustações, ou corrosão das superfícies de transferência de calor.

De um modo geral, parece que a técnica de combustão em leito fluidizado é mais atreito a problemas de formação de depósitos, incrustações e de corrosão do que a combustão de combustível pulverizado quando são introduzidos resíduos, talvez por permitir operar com maiores fracções destes materiais no combustível [Hein, 1995]. Aqueles problemas têm origem na presença de metais alcalinos, especialmente de potássio [Jensen et al., 1997], e de cloro no combustível, e podem ser potenciados ainda pela presença de enxofre [Hansen et al., 1998].

Um mecanismo de ataque selectivo do cloro ao crómio e ferro, constituintes do material das paredes e superfícies de transferência de calor da caldeira, foi detectado por Lauridsen et al. [1995]. O tempo de vida dos sobreaquecedores, situados na zona de convecção, eram inferiores a 2 anos, logo inaceitavelmente curtos, quando a temperatura do vapor formado era superior a 565 °C.

#### 2.4.3.1 Resíduos de madeira e biomassa

Trabalhos resumidos em Davidson [1999] apontam para a formação exagerada de incrustações de  $K_2SO_4$  nos sobreaquecedores, a trabalhar a temperaturas de vapor na ordem dos 500 °C, que obrigaram à sua substituição integral. As soluções apontadas foram a redução da temperatura da caldeira por introdução de maiores superfícies de transferência de calor, a limitação da entrada de enxofre com o combustível e a utilização de um calcário de melhor qualidade para a adsorção de  $SO_2$  e cloro. Com a adopção destas medidas limitou-se bastante a formação de incrustações e em parte também a corrosão.

A explicação do mecanismo de corrosão pelo cloro é descrita em Henriksen e Larsen [1997]. O cloro ataca selectivamente o ferro e o crómio constituintes do metal deixando uma estrutura porosa de níquel parcialmente cheia de óxidos. Os vapores de cloro difundem-se pela estrutura formando, por reacção com o ferro e o crómio, cloretos e oxicloretos. Estes compostos possuem uma pressão de vapor suficientemente elevada para se difundirem. Para elevadas pressões parciais de  $O_2$  os cloretos metálicos formados reagem, para dar origem a óxidos, libertando o cloro que pode entrar outra vez no mecanismo.

Henriksen e Larsen [1997] também referem uma comparação dos mecanismos de corrosão, entre um sistema de combustível pulverizado e um sistema de leito fluidizado. Parece que o potássio presente nas cinzas resultantes do primeiro sistema não é solúvel em água e, possivelmente, encontra-se sob a forma de silicatos. No segundo sistema, o potássio das cinzas é solúvel, encontrando-se sob a forma de KCl. Foi sugerido que o SO<sub>2</sub>, presente nos gases de combustão, possa reagir com o KCl dos depósitos libertando cloro gasoso (Cl<sub>2</sub> ou HCl), perto das superfícies de metal, favorecendo deste modo a corrosão. Devido às temperaturas de operação superiores, nas caldeiras de combustível pulverizado o potássio encontra-se predominantemente na fase volátil, até reagir com a sílica presente no material inorgânico constituinte das cinzas, ou então, com o SO<sub>2</sub> e o O<sub>2</sub> dos gases de combustão formando K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, havendo, por isso, poucas hipóteses de formação de depósitos ricos em KCl.

Gibb e Angus [1983] já haviam observado que a presença de cloro, no próprio carvão, constituía o factor mais importante na libertação do potássio durante a combustão. Dayton e Milne [1996], concluíram que o tipo de precursor e o mecanismo de libertação do metal alcalino, desempenham um papel fundamental, determinando a quantidade total disponível na fase gasosa. Evidenciaram ainda que a presença de cloro favorece a libertação sob a forma de KCl.

As experiências acima relatadas foram realizadas com palha como co-combustível em instalações de LFC. A palha pode conter teores de cloro até 1 % e de potássio até 2 % em massa.

Existem outros materiais de risco como é o caso do bagaço de azeitona, das farinhas de carne, entre outros, com composições idênticas daqueles elementos. No entanto, o estudo desenvolvido no âmbito desta dissertação não envolveu combustíveis com teores de potássio muito elevados.

Davidson [1999] descreve os resultados obtidos durante a co-combustão de resíduos de madeira com carvão, num reactor de LFB de 97,5 MW<sub>t</sub>, e refere que existem muito menos problemas decorrentes dos fenómenos acima descritos. Foi observada a formação de alguns depósitos e a ocorrência de corrosão nos sobreaquecedores. No entanto, a extensão destes fenómenos não foi considerada crítica para o normal funcionamento da caldeira. As causas foram associadas à má mistura entre o ar e o combustível e a consequente queima tardia na

zona do sobreaquecedor, tendo sido posteriormente eliminadas. Por outro lado, dados de co-combustão obtidos num reactor de LFC, dimensionado para a queima de carvão, demonstraram não haver incremento significativo na taxa habitual de erosão e corrosão, pelo que os intervalos para substituição de partes de manutenção de rotina não foram alterados.

#### 2.4.3.2 *Combustível derivado de resíduo*

Em relação à co-combustão de CDR Davidson [1999] refere trabalhos de Krause et al. [1979], descrevendo ensaios realizados numa caldeira de grelha com 100 % de carvão com alto teor de enxofre, ensaios com 100 % de CDR e ainda, ensaios de mistura entre os dois combustíveis. As conclusões apontam para taxas de corrosão semelhantes com o carvão e as misturas. No entanto, com 100 % de CDR obtiveram-se taxas 5-10 vezes superiores.

Frankenhaeuser et al. [1994] referem que a utilização de combustíveis do tipo CDR pode originar a formação de depósitos, incrustações e corrosão nas caldeiras, se queimados com biomassa (madeira ou casca) como combustível primário. Foi observada também sinterização nas cinzas recolhidas no ciclone do reactor de leito fluidizado. Embora não tenha sido testado carvão, a co-combustão com turfa como combustível principal revelou melhores resultados. A presença de sulfatos e cloretos de sódio e de potássio, foi a causa apontada para a tendência de sinterização das cinzas.

#### 2.4.3.3 *Lamas residuais urbanas*

A queima individual de LRU, quando secas, pode produzir em massa cerca de 10 vezes mais cinzas que a combustão de carvão, por unidade de energia térmica total libertada. Nos estudos de co-combustão relatados por Heinzl et al. [1998], foram observadas taxas de produção de cinzas cerca de 5 vezes superiores às obtidas apenas com carvão.

O efeito de introdução da queima de LRU num queimador de 2,5 MW<sub>t</sub> de capacidade, foi estudado por van de Kamp e Morgan [1996]. A formação de depósitos de cinzas na cabeça do queimador desenvolveu-se rapidamente, quando a composição em lamas do combustível aumentava até cerca de 50 % em massa, originando por vezes alterações nas características de chama. Foram então sugeridos valores máximos de lamas, até 10 % em massa no combustível, para tornar possível a co-combustão e prevenir a formação daqueles problemas.

Em leito fluidizado foram também encontradas algumas dificuldades associadas ao alto teor em cinzas das lamas. Probst e Wehland [1995] experimentaram 4 diferentes LRU, num reactor

de leito fluidizado de 10,8 MW<sub>t</sub>, e todas originaram problemas de formação de depósitos e adesão de cinzas volantes. No entanto, foi considerado possível queimar até 20 % em massa, sendo este valor o dobro do aconselhado, por van de Kamp e Morgan [1996], para a técnica de combustível pulverizado. Estas cinzas apresentavam uma temperatura de fusão relativamente baixa (840-860 °C) sendo a temperatura alcançada no topo do reactor bastante superior (cerca de 950 °C).

#### **2.4.4 Emissões gasosas e de partículas**

##### *2.4.4.1 Emissão de dióxido de carbono*

Uma das principais vantagens da utilização deste tipo de resíduos reside na diminuição das emissões de CO<sub>2</sub>, uma vez que o CO<sub>2</sub> formado durante a sua combustão não contribui para um incremento líquido da sua concentração na atmosfera, sendo considerado neutro (ver página 10). Penninks e Zonneveld [1995] referem que substituindo o carvão como combustível por resíduos de madeira, se reduz a emissão de cerca de 2,5 toneladas de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de carvão substituído.

##### *2.4.4.2 Emissão de dióxido de enxofre*

A emissão de SO<sub>2</sub> durante a combustão está directamente ligada ao teor de enxofre do combustível e ao teor de Ca das cinzas. A temperatura também influencia a sua emissão, uma vez que existe uma temperatura óptima de retenção do enxofre pelo cálcio (aproximadamente 830 °C). Normalmente, os resíduos de biomassa possuem teores em enxofre mais baixos e teores em cálcio mais elevados, relativamente ao carvão. Deste modo, são esperadas emissões menores de SO<sub>2</sub> quando se utilizam maiores razões de resíduo no combustível, durante a co-combustão.

Num estudo de co-combustão de carvão com resíduos de madeira, em leito fluidizado, realizado por van Doorn et al. [1995 e 1996], os autores verificaram que a percentagem de enxofre que saía nos gases de combustão como SO<sub>2</sub>, durante a combustão de carvão betuminoso, era cerca de 75-85 % do enxofre que entrava com o combustível. No entanto, nos ensaios de co-combustão, aqueles valores eram bastante inferiores, entre de 55-70 %. Os investigadores observaram que parte do enxofre era convertido à forma de sulfatos.

Gulyurtlu et al. [1995a] verificaram que a adição de resíduos de madeira, durante a combustão de carvão, não influenciava a retenção do SO<sub>2</sub> pelo CaCO<sub>3</sub>, embora resultassem menores emissões daquele gás, provavelmente devido ao baixo teor em enxofre do resíduo.

Adicionando calcário num valor de razão molar de Ca/S de 3,3, durante a co-combustão de uma lignite espanhola com alto teor em enxofre, Carrasco et al. [1995] observaram retenções de SO<sub>2</sub> superiores a 90 %.

Helmer et al. [1998] verificaram que a retenção de SO<sub>2</sub> durante a co-combustão de carvão com resíduos de madeira, aumentava com o incremento da percentagem de madeira na mistura e que o tamanho de partícula, bem como o teor de humidade da biomassa não influenciavam a retenção.

A co-combustão de CDR também reduz a emissão de SO<sub>2</sub> por diluição, uma vez que este tipo de resíduos possui teores em enxofre menores do que o carvão. Ohlsson [1993] verificou experimentalmente a redução em 21 % da emissão de SO<sub>2</sub>, durante a co-combustão de “*pellets*” de CDR com carvão.

Por outro lado, para além do factor de diluição, a retenção do SO<sub>2</sub> nas cinzas dos CDR foi verificada por Desroches-Ducarne et al. [1998], num ensaio de combustão de 100 % CDR em leito fluidizado. A captura de SO<sub>2</sub> nas cinzas ultrapassou os 80 % do enxofre do combustível.

Xu et al. [1998] sugerem que o teor em cloro nos CDR pode reduzir, significativamente, as emissões de SO<sub>2</sub> em sistemas de leito fluidizado. Ao adicionarem 1 % (m/m) de PVC as emissões diminuíram bastante. Incrementando a adição de PVC para 3 % (m/m) a emissão de SO<sub>2</sub> cessou. O enxofre ficou retido nas cinzas do leito e nas cinzas volantes e a retenção aumentava com o incremento da razão PVC/carvão.

Por sua vez, as LRU possuem teores de enxofre bastante superiores aos resíduos de biomassa e de RSR/CDR, aproximando-se bastante aos teores de enxofre dos carvões. Por esta razão, a introdução das lamas na co-combustão com carvão poderá aumentar, ou diminuir, as emissões de SO<sub>2</sub> conforme o teor de enxofre no carvão. Com carvões com teores em enxofre superiores ao da LRU, é natural que ocorra uma diminuição na emissão de SO<sub>2</sub> com a adição de LRU e vice-versa.



Lambertz et al. [1998] verificaram uma diminuição de 10 % na emissão de SO<sub>2</sub> com a introdução de LRU, mecanicamente desidratadas, num reactor de leito fluidizado circulante. Por outro lado Kicherer et al [1995] num reactor de combustível pulverizado e van Doorn et al. [1995 e 1996] num reactor de leito fluidizado, observaram um incremento na emissão de SO<sub>2</sub> com a introdução de LRU. Mesmo assim, verificaram uma retenção de SO<sub>2</sub> nas cinzas das LRU de cerca de 15-25 % do enxofre do combustível.

#### 2.4.4.3 Emissão de óxidos de azoto

Como já foi referido, o mecanismo de formação dos óxidos de azoto a partir do azoto do carvão é bastante mais complexo do que o mecanismo de formação do SO<sub>2</sub>. O facto de se introduzir um combustível com diferentes características, relativamente ao carvão, aumenta ainda mais a complexidade do sistema. Por exemplo, Abbas et al. [1996] referem que a utilização de combustíveis do tipo da biomassa altera a aerodinâmica da combustão, uma vez que as partículas possuem menor densidade, apresentam maior quantidade e velocidade de libertação de voláteis e originam carbonizados mais reactivos.

Apesar do teor em azoto de resíduos de madeira ser normalmente inferior ao do carvão, existem referências na literatura que apontam para um aumento da emissão de NO<sub>x</sub> quando se se queima este tipo de resíduos, relativamente à combustão do carvão. Por exemplo, Leckner e Karlsson [1993] utilizaram um LFC para queimar misturas de carvão com madeira. Estes autores verificaram que a queima de 100 % de madeira originava maiores emissões de NO<sub>x</sub> do que a queima de 100 % de carvão, embora o teor em azoto fosse de 0,10 % (m/m) na madeira e de 1,50 % (m/m) no carvão, numa base seca e sem cinzas. Por outro lado, verificaram que a adição sucessiva de pequenas percentagens de carvão, incrementava a emissão de NO<sub>x</sub> até se atingir um pico máximo. Continuando a aumentar a fracção de carvão na alimentação do combustível, observou-se uma diminuição na emissão de NO<sub>x</sub>, até atingir os 100 % de carvão na alimentação.

O aumento na emissão de NO<sub>x</sub>, para pequenas adições de carvão, foi atribuído ao maior teor em azoto do carvão e à baixa concentração de carbonizado disponível para a redução do NO<sub>x</sub> formado. Com maiores fracções de carvão no combustível, o incremento da concentração de carbonizado no sistema fomenta a redução do NO<sub>x</sub> e a emissão final é mais baixa. Convém salientar o facto de que a combustão em sistemas circulantes promove o contacto dos gases formados com o carbonizado ao longo de todo o reactor, aumentando, deste modo, a contribuição das reacções heterogéneas.

Por outro lado, van Doorn et al. [1995 e 1996], num reactor de LFB, verificaram uma diminuição das emissões de  $\text{NO}_x$  com o incremento da fracção de resíduos de madeira no combustível.

Do mesmo modo, Gulyurtlu et al. [1995a] obtiveram emissões menores de  $\text{NO}_x$  e de  $\text{N}_2\text{O}$ , durante a co-combustão com madeira relativamente à combustão de 100 % de carvão. A explicação dada pelos investigadores foi que, possivelmente, a libertação do N-volátil da biomassa originava sobretudo  $\text{NH}_3$  em detrimento do HCN (o principal precursor da formação homogénea de  $\text{N}_2\text{O}$ ). A formação de radicais do tipo  $\text{NH}_i$ , a partir do  $\text{NH}_3$ , poderia favorecer a redução do NO formado pelo processo De $\text{NO}_x$  (ver página 36).

Gulyurtlu et al. [1995b], comparando as emissões resultantes da combustão de 100 % de carvão num LFC e num LFB, concluíram que não existiam diferenças significativas entre os dois modos de operação. No entanto, durante a co-combustão com biomassa verificou-se que o regime circulante favorecia a redução do  $\text{NO}_x$  e que esta redução podia ainda ser incrementada com a divisão do ar de combustão, aumentando a razão ar primário/ar secundário.

Wang et al. [1998] também verificaram uma diminuição nas emissões de  $\text{NO}_x$  e de  $\text{N}_2\text{O}$ , durante a co-combustão de madeira com carvão em LFB. Estes autores verificaram ainda que a redução nas emissões era favorecida utilizando carvões com um teor em azoto mais elevado e com menor teor em matéria volátil.

Helmer e Stokke [1998] queimaram misturas de madeira com carvão em LFB, verificando que o teor em humidade da biomassa influenciava a emissão de  $\text{NO}_x$ . Estes investigadores obtiveram menores emissões com a biomassa húmida, relativamente às obtidas com a biomassa seca ao ar. Os investigadores atribuíram este fenómeno às menores temperaturas do leito, alcançadas quando utilizavam a biomassa húmida.

Outra observação importante é que os combustíveis do tipo da biomassa podem desactivar os catalisadores utilizados, em algumas instalações industriais, na redução catalítica selectiva das emissões de  $\text{NO}_x$ , originando desta forma maiores emissões [Davidson, 1999].

Frankenhauser et al. [1994] estudaram a co-combustão de um CDR com uma mistura de carvão com turfa, numa instalação de 65 MW de LFC. Os resultados revelaram um aumento nas emissões de  $\text{NO}_x$ .

Outro estudo de co-combustão de RSU com carvão, realizado por Desroches-Ducarne et al. [1998], mostra que as maiores emissões de  $\text{NO}_x$  foram obtidas durante a combustão de 100 % de RSU. Os investigadores observaram que, com a introdução de mais de 30 % (m/m) de carvão com o combustível, as emissões de CO aumentaram significativamente e que, por outro lado, existia maior concentração de carbonizado no sistema com a introdução do carvão. Deste modo, concluíram que o NO formado poderia ser reduzido através das reacções com o carbonizado (R 2.29 e R 2.30), ou reduzido pelo CO via reacção R 2.43 catalisada pelo carbonizado. Os mesmos investigadores verificaram um aumento na emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  com o incremento do carvão na mistura, sugerindo que a decomposição do  $\text{N}_2\text{O}$ , pela presença do carbonizado, verifica-se a uma taxa inferior à da oxidação do HCN, libertado na volatilização do carvão. É ainda referido, que a volatilização do RSU liberta maiores razões de  $\text{NH}_3/\text{HCN}$  que o carvão, desfavorecendo, deste modo, a formação de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Um estudo de co-combustão envolvendo uma preparação diferente do combustível é apresentado por Klosky e Anderson [1995]. Uma lignite e um CDR separados e ainda, uma mistura (1:1) de CDR com a lignite, foram tratados usando o processo SlurryCarb<sup>TM</sup>. Deste processo resulta uma pasta carbonizada homogénea, que pode ser alimentada através de bombas ao sistema de LFC. Os autores verificaram uma diminuição significativa nas emissões de  $\text{NO}_x$ , durante a combustão da mistura (0,8 % de azoto em massa), relativamente à combustão da pasta de lignite (0,9 % de azoto em massa), mas em relação à combustão da pasta de CDR (0,5 % de azoto em massa) as emissões não foram significativamente diferentes.

Philippek e Werther [1997] estudaram o efeito da co-combustão de LRU húmidas com carvão relativamente às emissões de  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , num reactor de LFC. As lamas continham aproximadamente 9 % em massa (bssc) de azoto. Verificou-se que as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  aumentavam, enquanto que as de  $\text{NO}_x$  diminuían significativamente, mesmo para pequenas percentagens de LRU. Por outro lado, quando a fracção de LRU aumentava acima dos 25 % observou-se um aumento nas emissões de  $\text{NO}_x$ . Os autores referem que durante a volatilização das lamas e, ao contrário do que sucede com a volatilização de carvão betuminoso, o N-volátil liberta-se sob a forma de  $\text{NH}_3$  e outros compostos, como a ureia. Se

por um lado, a formação de radicais  $\text{NH}_i$ , a partir do  $\text{NH}_3$  libertado, pode contribuir para a redução homogênea do NO formado (reação catalisada pelo carbonizado), por outro lado, a oxidação da ureia pode originar preferencialmente  $\text{N}_2\text{O}$ , justificando o aumento registado. Do mesmo modo, o aumento da formação de NO verificado com o incremento da fracção de LRU acima dos 25 %, pode ser explicado pela diminuição da concentração de carbonizado, disponível no sistema, para a reação de catálise de redução do  $\text{NO}_x$ .

Utilizando também um LFC, van Doorn et al. [1995] verificaram que a co-combustão de carvão com LRU, até 25 % em massa de lama, resultava num pequeno incremento nas emissões de  $\text{NO}_x$ . O teor em azoto nas lamas era de 7,1 %, portanto, bastante superior ao do carvão. No entanto, a conversão do N-combustível a  $\text{NO}_x$  diminuía significativamente com o incremento da fracção de lama no combustível.

#### 2.4.4.4 Emissão de HCl

O cloro presente no combustível é, normalmente, convertido e emitido como HCl. Dependendo do tipo de combustível e da qualidade e quantidade de cinza produzida, poderá existir alguma retenção daquele gás. A conversão do HCl a  $\text{Cl}_2$  é, normalmente, muito reduzida, não passando dos 2 %; mas, esta reação pode ser catalisada pela presença de Cu e outros metais de transição [Liu et al., 2000]. A captura do HCl pode ser promovida pela adição de CaO, mas a sua eficiência diminui no intervalo de temperatura entre 600-850°C [Liu et al., 2000], sendo insignificante para temperaturas superiores [Anthony, 1995].

Num estudo de co-combustão, realizado em leito fluidizado, van Doorn et al. [1995] referem que durante a co-combustão de carvão e madeira, o cloro presente no combustível é convertido a HCl e libertado na chaminé. Como o teor de cloro no carvão era superior ao teor da madeira, a emissão de HCl diminuía com o incremento da fracção de madeira no combustível.

Com outros tipos de biomassa, em que o teor em cloro é bastante superior, como é o caso da palha (aproximadamente 1 % de cloro), as emissões durante a co-combustão podem aumentar com a fracção de biomassa no combustível [van Doorn et al. 1995].

Davidson [1999] refere um estudo, realizado em LFC (65 MW), em que a adição de 11 % de CDR (em termos térmicos) a uma mistura de carvão com turfa, aumentou a entrada de cloro

no sistema, de 25 para 66 mg/MJ. O aumento na emissão de HCl registado foi de 47 mg/m<sup>3</sup> para 130 mg/m<sup>3</sup>.

Um aumento nas emissões de HCl, com o aumento da fracção de RSU no combustível, foi também registado por Desroches-Ducarne et al [1998], utilizando um LFC de 25 kW.

As LRU poderão também conter elevadas percentagens de cloro na sua constituição. Van Doorn et al. [1995] utilizaram LRU com teores de 1,51 % em massa (bssc) e verificaram que durante a co-combustão com carvão betuminoso (0,06 % em massa de cloro), a emissão de HCl subiu de 41,5 para 463 mg/m<sup>3</sup> (6 % O<sub>2</sub>), para uma fracção de LRU de 25 % (em termos térmicos) no combustível.

#### 2.4.4.5 Emissão de mercúrio

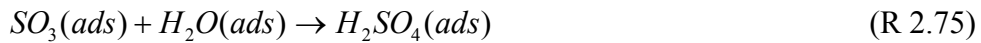
O mercúrio poderá estar presente em maiores quantidades nas LRU, relativamente aos outros resíduos descritos e em relação ao carvão. Devido à sua elevada volatilidade, enquanto metal, importa verificar a sua emissão nos gases de combustão. Devido à instabilidade térmica dos compostos de mercúrio a temperaturas de combustão superiores a 700 °C, este metal está presente nos gases de combustão apenas na sua forma elementar (Hg<sup>0</sup>). No entanto, com o arrefecimento dos gases de combustão, o mercúrio reage com os componentes gasosos, especialmente, se estiver cloro disponível formando HgCl<sub>2</sub> e Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ou reage com o O<sub>2</sub> (reacção catalisada pelo ferro ou por carbono não queimado) formando HgO. O mercúrio poderá ainda depositar-se sobre as partículas e ficar retido no carbono não queimado [Malerius et al., 2001].

O mercúrio elementar, devido à sua elevada volatilidade e baixo grau de solubilidade, é muito difícil de reter nos sistemas de lavagem e filtração de gases. Deste modo, é necessário converter primeiro o mercúrio à forma iónica antes de se proceder à sua retenção. Saenger et al. [1999a, 1999b] referem que no caso da combustão de lamas com teor elevado em enxofre, a retenção do mercúrio em carvão activado é favorecida através do mecanismo proposto por Neumann and Schmidt [1993], em que:

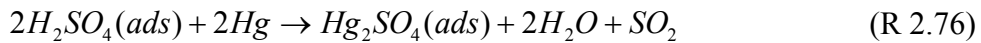
primeiro, dá-se a adsorção do SO<sub>2</sub>, seguida da sua oxidação,



e sua posterior reacção com a água adsorvida, originando sulfato de hidrogénio,



e, finalmente, o ácido reage com o mercúrio elementar, originando sulfato,



Dos resultados obtidos durante a co-combustão de LRU com carvão, numa instalação industrial de produção de electricidade na Alemanha, Billotet [1995] observou que as emissões de mercúrio, durante a co-combustão, eram ligeiramente inferiores às observadas durante a combustão de 100 % de carvão, apesar do teor de mercúrio nas LRU ser 3,5 vezes superior. O mercúrio deverá, de algum modo, ter ficado retido nas cinzas produzidas.

#### 2.4.4.6 Emissão de partículas

Os combustíveis do tipo da biomassa como o serrim, a madeira e a palha, por exemplo, possuem menor teor em cinzas relativamente ao carvão. No entanto, durante a sua combustão, a fracção de cinzas volantes formadas é superior, o que poderá em alguns casos conduzir a maiores emissões de partículas para a atmosfera [Clausen e Rasmussen, 1993].

Tillman et al. [1996] referem que a co-combustão de carvão com até 20 % (em massa) de madeira não afectava, significativamente, a emissão de partículas numa instalação de combustão de ciclone de 280 MW<sub>e</sub>.

Numa outra instalação de combustível pulverizado, Tillman et al. [1998] observaram um ligeiro aumento da opacidade dos gases emitidos, com o incremento da fracção em madeira no combustível. Os autores sugerem, que o grau de opacidade poderá ditar um limite máximo na percentagem de madeira no combustível, mas que esse limite excede os 20 % (em massa).

O tipo de carvão e a qualidade das suas cinzas influenciam o desempenho dos precipitadores electrostáticos das centrais termoeléctricas, havendo necessidade de serem regulados consoante aquelas propriedades [Petersen e Hansen, 1995; Overgaard e Hansen, 1997]. Consequentemente, a introdução de resíduos na co-combustão obriga a alterações eléctricas ou mecânicas nestes equipamentos.

Davidson [1999] estudou a co-combustão de madeira com carvão, numa unidade de combustível pulverizado, tendo verificado que a concentração de partículas decaiu com o incremento da fracção de madeira no combustível mas, ao fim de alguns dias de operação, verificou a ocorrência de deposição de cinzas no precipitador, o que dificultou a operação. A

solução passou por baixar a diferença de potencial do precipitador, resultando numa emissão de partículas praticamente igual à da queima de 100 % de carvão.

Swanekamp [1995] observou uma diminuição na emissão de partículas em várias instalações, durante a co-combustão de carvão com madeira.

Boylan [1996] refere um aumento inesperado na opacidade dos gases emitidos, numa outra instalação industrial, durante a co-combustão de madeira. O investigador justificou o ocorrido pela produção de cinzas de menor diâmetro e com composição química bastante diferente da do carvão habitualmente utilizado, dificultando a sua captura pelo precipitador.

Davidson [1999] refere um relatório [World Coal, 1996] onde se observa que, pelo menos nos EUA, os precipitadores electrostáticos são incompatíveis com a combustão de 100 % de madeira, uma vez que, as cinzas originadas dificilmente mantêm uma carga eléctrica.

Vesterinen e Flyktman [1996] relatam um aumento nas emissões de partículas, durante a co-combustão em leito fluidizado, de um CDR com um carvão de grau inferior, relativamente à combustão de 100 % de carvão. Os autores referem ainda que a introdução do CDR levou a alterações significativas dos parâmetros operacionais do precipitador electrostático.

Apesar das LRU possuírem um teor muito mais elevado em cinzas do que o carvão betuminoso, a sua co-combustão com carvão não gerou maiores emissões de partículas para a atmosfera nos ensaios efectuados numa central termoeléctrica alemã estudada por Billotet [1995]. O autor refere também que o nível de desempenho do precipitador electrostático melhorou.

#### **2.4.5 A Qualidade das cinzas**

As cinzas volantes produzidas nas centrais termoeléctricas a carvão, que representam até 85 % do total de cinzas produzidas, podem ser utilizadas, com grandes vantagens, em diversas indústrias. No entanto, têm que obedecer a especificações adequadas no que se refere à sua composição e granulometria. Por exemplo, se o destino das cinzas for para a produção de cimento, ou de betão, terão que cumprir os requisitos estabelecidos na Norma NP EN 450, o que normalmente acontece com os tipos de carvões queimados nas centrais.

Entre as vantagens do aproveitamento das cinzas destacam-se: a diminuição da deposição de resíduos em aterro; redução nas escavações em pedreiras para obter a matéria prima para o cimento; poupança de energia (em cada tonelada de cinza que substitui o cimento poupa-se cerca de 400 kWh); as cinzas apresentam pozolanicidade elevada, o que confere ao betão um aumento de resistência química e físico-mecânica [EDP, 1993]. Outras aplicações para as cinzas poderão ser, por exemplo, a sua incorporação na produção de barro vermelho (tijolos, telhas) e utilização no pavimento de vias rodoviárias.

A qualidade das cinzas produzidas por combustão de carvão pode sofrer alterações se for praticada a co-combustão do carvão com um resíduo. Existem alguns constituintes, tais como os sulfatos, cloretos, magnésio, potássio e o cálcio livre que poderão limitar as aplicações das cinzas. O teor em matéria não queimada nas cinzas também é um factor limitativo na sua aplicação.

Petersen e Hansen [1995] estudaram a influência da madeira na co-combustão com carvão e verificaram que não existiam grandes alterações na qualidade das cinzas formadas, concluindo que poderiam continuar a ser utilizadas para a produção de cimento e betão. Uma diminuição efectiva na quantidade de cinzas formadas, durante a co-combustão de resíduos de madeira com carvão, é referida em alguns trabalhos [Penninks e Zonneveld, 1995 e 1997; Penninks, 1997]. Os autores observaram que, apesar da qualidade das cinzas não ser influenciada significativamente, a sua quantidade foi reduzida em cerca de 4.000 toneladas anuais, quando se substituíram cerca de 45.000 toneladas de carvão por resíduos de madeira.

Gast e Visser [1995], estudando a qualidade das cinzas formadas, verificaram apenas um aumento do teor de material não queimado, durante a co-combustão de resíduos de madeira, relativamente à combustão de 100 % de carvão. O problema foi resolvido reduzindo o tamanho das partículas para um diâmetro abaixo dos 500 µm.

Se a combustão de resíduos de madeira não afecta significativamente a qualidade das cinzas, a combustão de outros tipos de biomassa, como a palha por exemplo, trazem algumas limitações devido aos teores em metais alcalinos e em cloro [Davidson 1999]. Vários autores verificaram que durante a co-combustão de fracções de palha superiores a 10-15 % (em base térmica) com carvão, em diferentes tipos de instalações, a qualidade da cinzas produzidas era seriamente afectada [Clausen e Rasmussen, 1993; Rasmussen e Bengtsen, 1993; Petersen e Hansen, 1995; Wieck-Hansen, 1996; Wieck-Hansen e Hansen, 1998].



Wieck-Hansen [1996] estudou as cinzas emitidas numa instalação de LFC, durante a co-combustão de 50 % (em base térmica) de palha com carvão, verificando que, embora as cinzas possuíssem um teor em potássio inaceitável para a sua incorporação no cimento, o potássio poderia ser removido lavando as cinzas com água (aproximadamente 35 % de remoção), ou com uma solução ácida (aproximadamente 90 % de remoção). Deste modo, as cinzas poderiam cumprir os requisitos para sua valorização.

Outro problema das cinzas obtidas durante a co-combustão poderá resultar do teor em metais pesados introduzidos por alguns tipos de resíduos, como é o caso dos RSU/CDR e das LRU. Os metais pesados podem concentrar-se nas cinzas formadas e podem ser lixiviados causando sérios danos no ambiente.

Sundermann et al. [1995] estudaram a co-combustão de RSU processados e de LRU com carvão, em leito fluidizado. Os autores verificaram que, nos ensaios com RSU, as cinzas recolhidas no leito e no ciclone podiam ser reutilizadas como matérias de construção, mas as cinzas volantes recolhidas nos filtros de mangas teriam que ser depositadas em aterro. No entanto, nos ensaios com LRU, os autores concluíram que todas as cinzas recolhidas, incluindo as do filtro de mangas, poderiam ser reutilizadas.

Por outro lado, Frankenhauser et al. [1994] obtiveram resultados que indiciam um aumento significativo da concentração de metais pesados nas cinzas volantes obtidas durante a co-combustão de um CDR. No entanto, os resultados de ensaios de lixiviação permitiram concluir que os metais permaneceram na matriz sólida, tendo apenas sido detectado alumínio, acima dos níveis permitidos, nos lixiviados. O principal problema foi a retenção, nas cinzas volantes, de cerca de 90 % do mercúrio que entrou com o combustível.

Ohlson [1994] estudou a co-combustão de cerca de 12 % (em massa) de um CDR densificado, numa instalação de combustão de ciclone. O investigador concluiu que todas as amostras de cinzas recolhidas como cinzas de fundo, cinzas volantes e cinzas do economizador, passaram os ensaios de lixiviação com sucesso.

Kicherer et al. [1995] referem que a combustão de LRU aumentava a taxa de produção de cinzas em cerca de 15 vezes, relativamente ao carvão. As lamas possuíam um poder calorífico cerca de 3 vezes inferior e um teor em cinzas 5 vezes superior, relativamente ao carvão. Deste

modo, a co-combustão de apenas 5 % (em base térmica) de LRU no combustível, produziu o dobro das cinzas. No entanto, os investigadores verificaram que a concentração de metais pesados nas cinzas mantinham a mesma ordem de grandeza.

Num outro estudo de co-combustão numa central termoelétrica de carvão pulverizado, Billotet [1995] verificou que apenas a concentração de fósforo e de zinco nas cinzas eram incrementadas com o aumento da fracção de LRU no combustível. A introdução das lamas não comprometeu a qualidade das cinzas para aplicação no cimento ou betão. Convém ainda realçar o facto de que, embora nem todas as cinzas resultantes destes estudos cumprissem os requisitos das normas para a sua aplicação na indústria do cimento/betão, a sua toxicidade não se revelou mais grave do que a das cinzas resultantes da combustão de 100 % de carvão.

## CAPITULO 3

### 3 TRABALHO EXPERIMENTAL

#### 3.1 INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

##### 3.1.1 Preparação de carbonizados de diferentes combustíveis

A preparação dos carbonizados dos diferentes carvões e resíduos foi realizada a várias temperaturas, entre 700 e 900 °C, num reactor de leito fluidizado em atmosfera de azoto.

A Figura 3.1 apresenta uma vista geral da instalação laboratorial utilizada, constituída por um reactor de leito fluidizado tubular, com um diâmetro interno de 80 mm e 450 mm de altura, a partir da placa distribuidora, e com 5 mm de espessura de parede (ver Figura 3.2).



*Figura 3.1 – Vista geral da instalação experimental para os ensaios de preparação de carbonizados.*

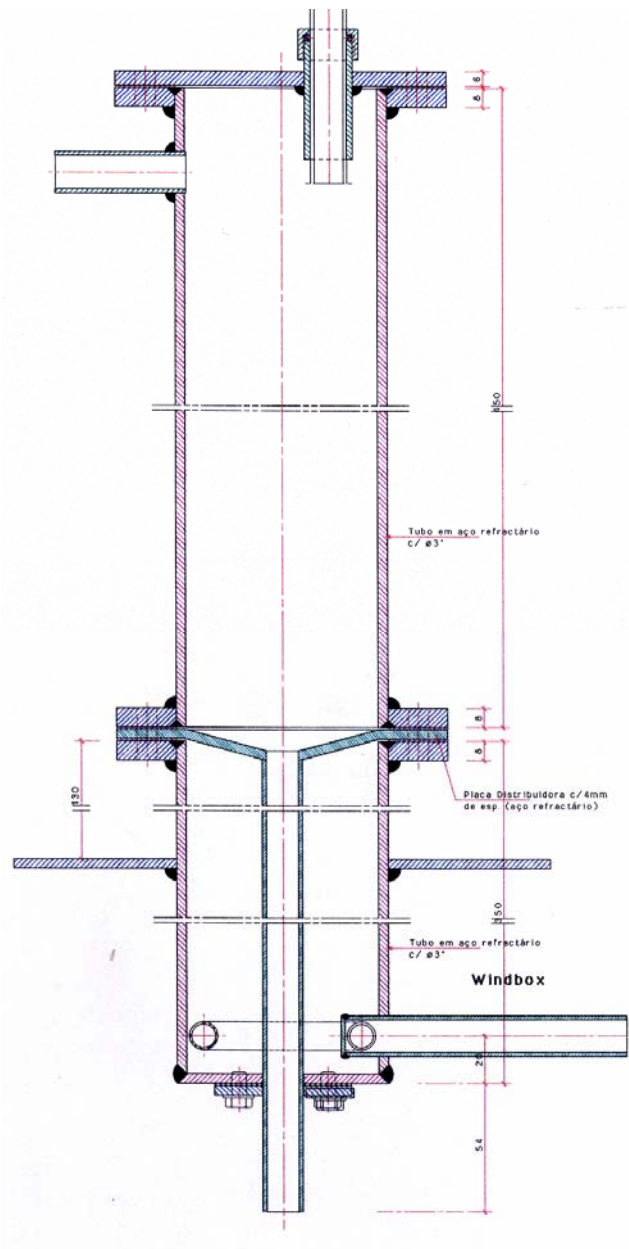
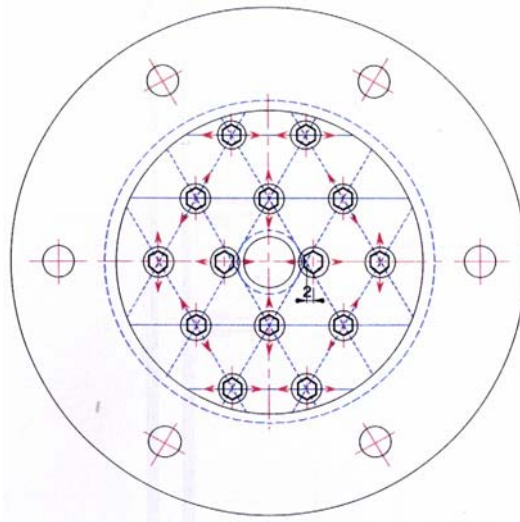


Figura 3.2 – Esquema do reactor de leito fluidizado de escala laboratorial.

A placa distribuidora do gás de fluidização tem a forma de um corpo de cone invertido, com uma inclinação de  $15^\circ$ . A placa possui 14 injectores, cada um com dois orifícios de 1 mm, orientados de modo a maximizar a dispersão da injeção do ar através do leito (ver Figura 3.3).

O aquecimento é feito recorrendo a um forno eléctrico de marca Termolab, regulado por um controlador Euroterm 815, ligado a um termopar do tipo K (Ni-Cr), o qual está colocado na zona intermédia da resistência de aquecimento do forno.



*Figura 3.3 – Esquema da placa distribuidora de gás do reator de leito fluidizado de escala laboratorial.*

A monitorização da temperatura, à qual é produzido o carbonizado, é feita recorrendo a um termopar fixo, do tipo K (Ni-Cr), com 500 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro, colocado na zona do leito e a um termopar, móvel na direcção axial, colocado na zona livre acima do leito. Estes termopares são revestidos por uma camada isoladora de óxidos minerais e envoltos numa capa protectora de inonel.

Os termopares foram ligados a um registador de marca Yokogawa, modelo D130, ligado a um computador para registo contínuo de dados.

Em cada ensaio, procedeu-se à alimentação continua dos diferentes carvões e do resíduo biogran (BG) por parafuso sem-fim, previamente calibrado de modo a debitar 1 g/min de cada um destes materiais. O sistema de alimentação silo/parafuso está representado na Figura 3.4 e encontra-se acoplado à sonda esquematizada na Figura 3.5(A). A sonda é arrefecida através de uma camisa externa, onde circula água com objectivo de evitar o aquecimento precoce do material e, conseqüente, a perda de matéria volátil à priori à sua alimentação ao reator, logo acima do leito.

A granulometria dos combustíveis alimentados foi fixada entre 500 e 1000  $\mu\text{m}$  por peneiração mecânica, após trituração.

Os resíduos de serrim e de CDR foram alimentados manualmente, directamente acima do leito, através da sonda arrefecida, recorrendo a um sistema de duas válvulas em série, cuja abertura se processa de forma alternada num ciclo regular de 15 segundos, alimentando em cada ciclo 0,25 g de material. Este sistema está esquematizado na Figura 3.5(B).

A sonda de alimentação e o termopar do leito entram verticalmente pelo topo do reactor através de aberturas existentes na tampa deste, estando a ponta do termopar parcialmente imersa na areia, numa extensão de 20 mm. O ponto de descarga da sonda de alimentação está localizado a 50 mm da superfície do leito. O leito tem uma profundidade total de 60 mm, quando fluidizado, correspondendo o volume ocupado a uma massa de cerca de 500 g de areia de sílica (ref. Sibelco SP-45).

O caudal de azoto utilizado variou entre 15 e 20 dm<sup>3</sup>/min de modo a obter uma velocidade de fluidização de  $4U_{mf}$  no intervalo de temperatura estudado (700-900 °C).

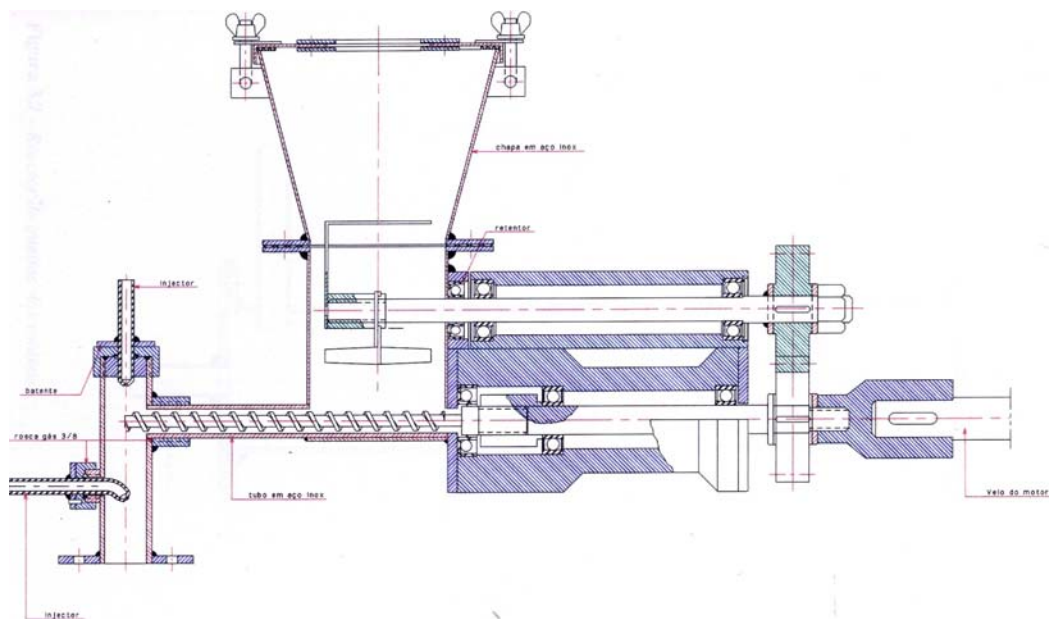


Figura 3.4 – Esquema do alimentador do reactor de leito fluidizado de escala laboratorial.

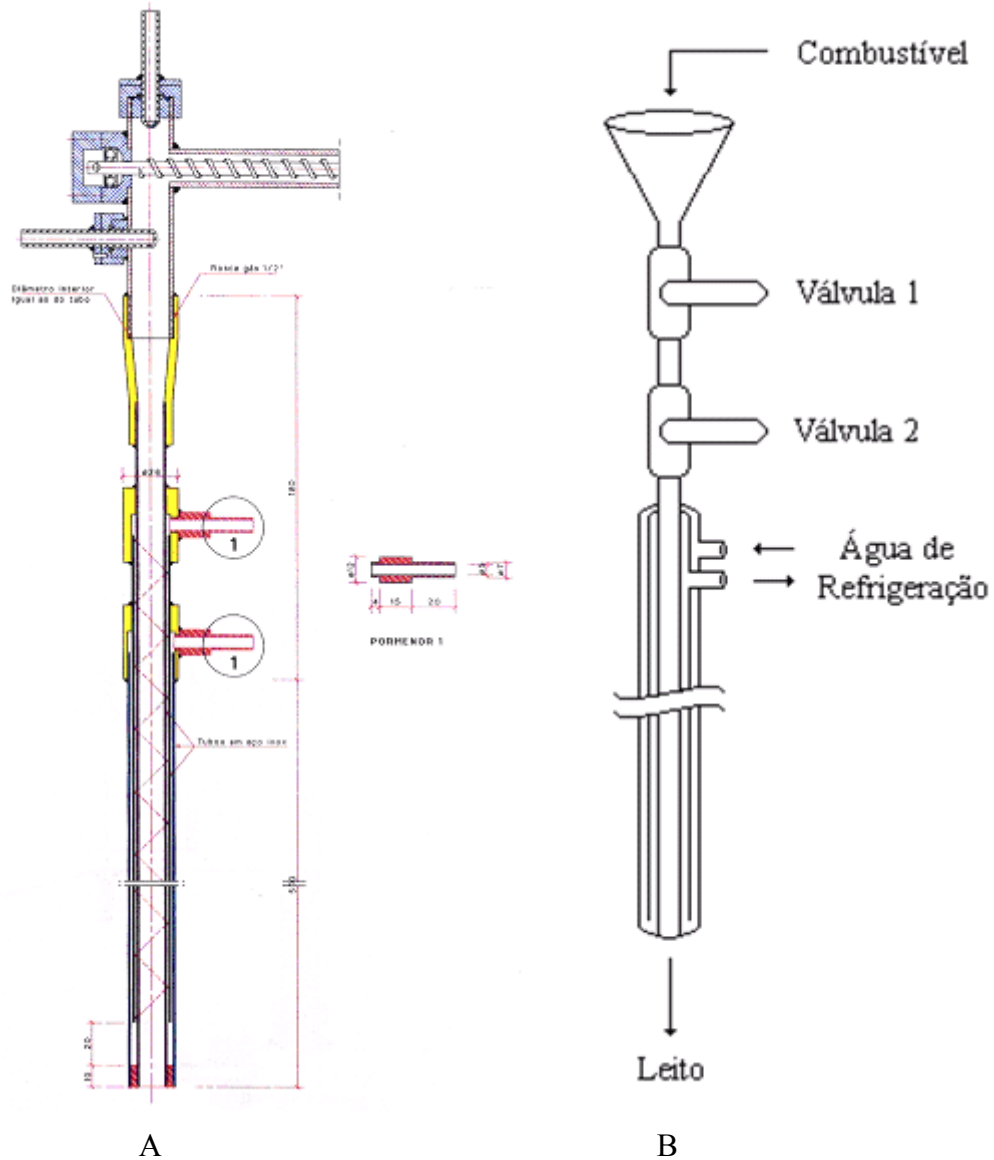
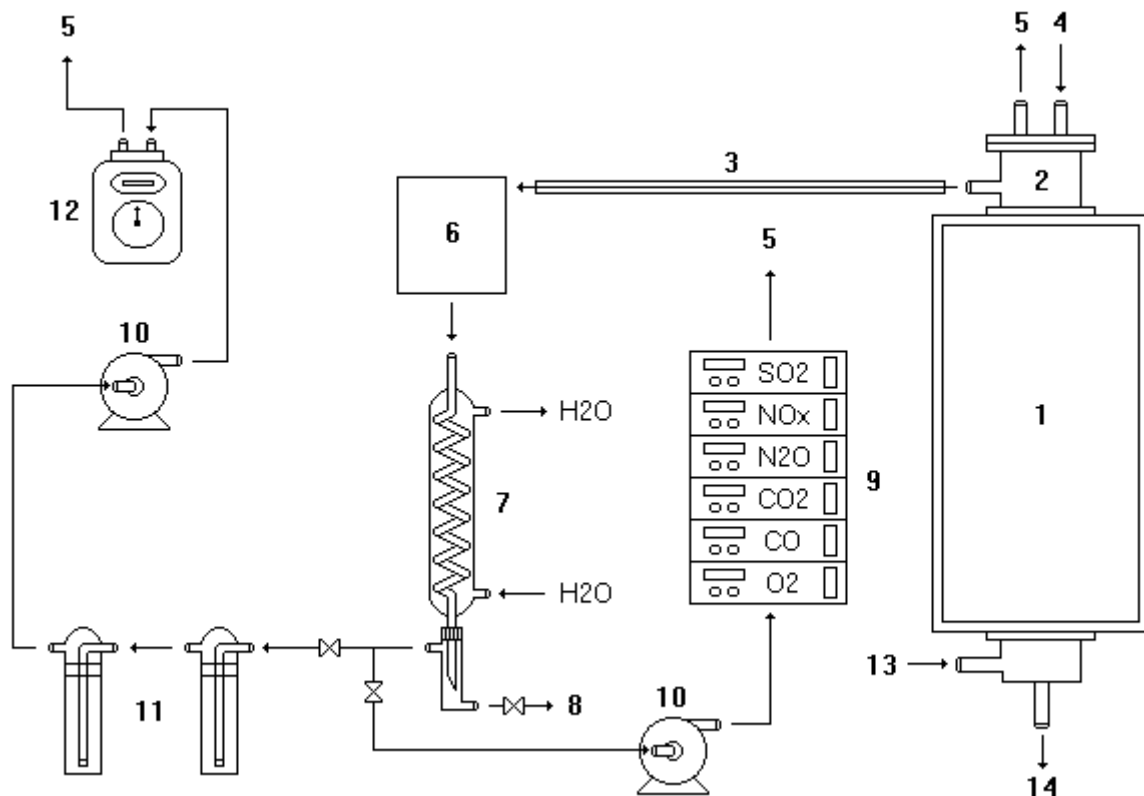


Figura 3.5 – (A) – Esquema da sonda arrefecida de alimentação de combustível. (B) – Esquema do sistema de alimentação manual de duas válvulas em série.

### 3.1.2 Determinação dos teores em NH<sub>3</sub> e HCN nos gases de pirólise

As emissões das principais espécies gasosas azotadas (HCN e NH<sub>3</sub>), potenciais precursoras de formação dos óxidos de azoto (NO<sub>x</sub> e N<sub>2</sub>O), foram analisadas durante a volatilização/pirólise dos carvões e dos resíduos, no intervalo de temperatura compreendido entre os 700 e os 900 °C. Para este efeito foi utilizada a instalação representada na Figura 3.6.

**Legenda:**

- |                                 |                           |                            |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1 – Forno (aq. eléctrico)       | 6 – Filtros aquecidos     | 11 – Frascos borbulhadores |
| 2 – Reactor de leito fluidizado | 7 – Condensador           | 12 – Contador de gás       |
| 3 – Linha aquecida              | 8 – Purga do condensado   | 13 – Ar de fluidização     |
| 4 – Alimentação de combustível  | 9 – Analisadores de gases | 14 – Descarga do leito     |
| 5 – Exaustão de gases           | 10 – Bombas               |                            |

Figura 3.6 – Esquema da instalação experimental utilizada, à escala laboratorial, para os ensaios de recolha de  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCN}$ .

O sistema forno/reactor/alimentador é comum à instalação utilizada para a preparação dos carbonizados (Figura 3.1), tendo sido ali acoplado um sistema de recolha e tratamento de gases.

O combustível foi alimentado ao reactor de leito fluidizado, com um caudal de cerca de 1,0 g/min, usando azoto como gás de arraste, com um caudal entre 15-20  $\text{dm}^3/\text{min}$ . Os voláteis, assim emitidos, foram recolhidos e filtrados a uma temperatura entre 140-180 °C, evitando deste modo possíveis condensações de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  e outros voláteis e o conseqüente entupimento dos filtros, antes de passarem pelos dois frascos borbulhadores. O segundo frasco serve para garantir que a retenção é completa, permitindo a quantificação de todo o azoto volátil sob a forma daquelas espécies gasosas.



Os filtros são constituídos por lã de vidro e têm de ser substituídos em cada ensaio, para evitar acumulação de sujidade, o que poderia influenciar os resultados.

O volume de solução em cada frasco de recolha foi de 200 cm<sup>3</sup>. Utilizou-se solução de NaOH (0,01 M) para reter o HCN e solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,01 M) para reter o NH<sub>3</sub>. Após cerca de 7 minutos iniciais de alimentação para estabilização das emissões, verificada por análise em tempo real dos gases de pirólise em termos de CO e CO<sub>2</sub>, deu-se início à amostragem. Um caudal de amostragem de cerca de 1 a 2 dm<sup>3</sup>/min foi verificado como sendo suficiente, para um tempo de recolha de amostra gasosa entre 10 a 20 minutos, totalizando um volume total de recolha de cerca de 20 dm<sup>3</sup>. O volume total de gás amostrado é lido num contador volumétrico calibrado. As soluções de recolha e os condensados capturados foram posteriormente analisados por potenciometria, recorrendo a tomas de 50 cm<sup>3</sup>, utilizando eléctrodos selectivos de CN<sup>-</sup> e NH<sub>3</sub> previamente calibrados (ver ponto 3.2.4).

O perfil de temperaturas obtido no interior do reactor, na gama de valores entre os 700 e 900 °C de temperatura do leito, é apresentado na Figura 3.7. Pode ser verificado que a temperatura mantém-se no valor de referência na zona do leito e até uma altura de cerca de 150 mm da placa distribuidora, decaindo depois quase linearmente até à saída do reactor, onde se registam temperaturas no intervalo de 500 a 600 °C.

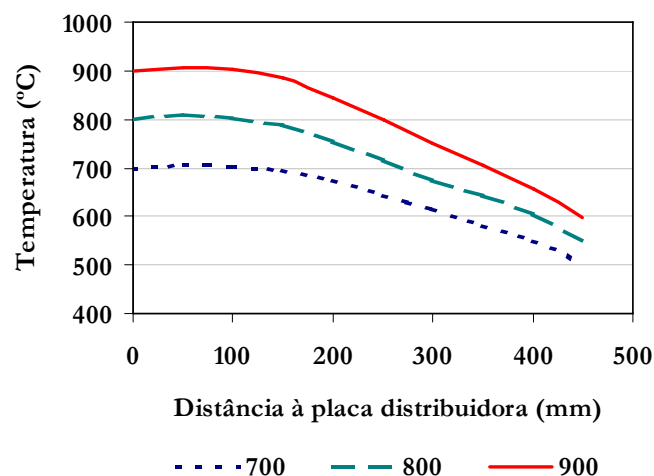


Figura 3.7 – Perfil de temperaturas no reactor de leito fluidizado de escala laboratorial nos ensaios de volatilização.

### 3.1.3 Determinação da velocidade de volatilização dos combustíveis

A velocidade de volatilização de dois carvões – US e JW – e de dois resíduos – BG1 e SR – foi determinada experimentalmente. A instalação utilizada foi a apresentada na Figura 3.1, a cujo reactor se acoplou uma balança de marca Sartorius modelo U3600P, cujas características se encontram resumidas no Quadro 3.1, ligada a um computador (via ligação RS232) para registo contínuo de dados (Figura 3.8).

A amostra, depois de determinada a sua massa ( $2,00 \pm 0,05$  g), é introduzida no porta amostra, onde é convenientemente distribuída de modo a evitar o contacto entre as partículas (Figura 3.9). O porta amostras consiste num aro com cerca de 70 mm que cerca uma rede circular com aberturas de dimensão de  $250 \mu\text{m}$  e está ligado verticalmente a uma gaiola de arame que assenta directamente sobre a balança. Todo o material deste sistema, sujeito às temperaturas elevadas dentro do reactor, é feito em aço inoxidável.

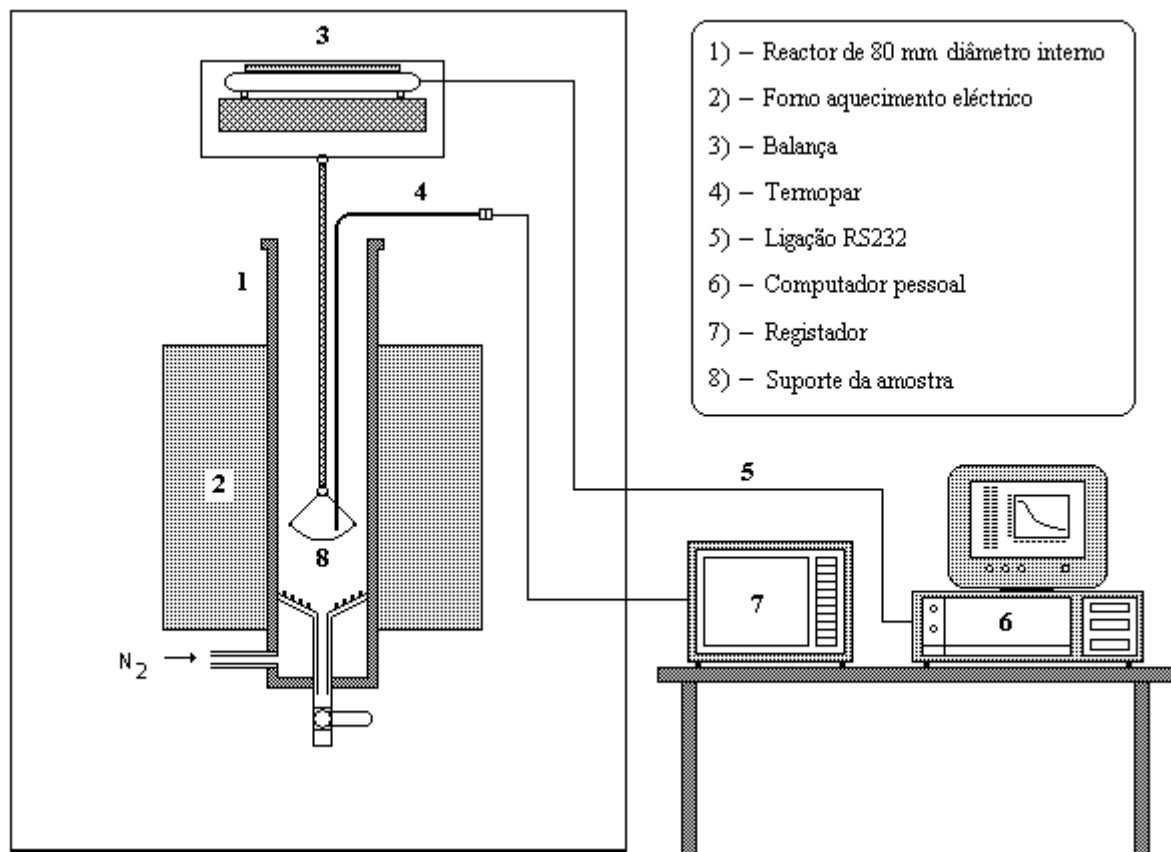


Figura 3.8 – Esquema da instalação utilizada nos ensaios de medição da velocidade de volatilização.

Quadro 3.1 – Características da balança Sartorius U3600P.

Característica	Valor	Unidades
Capacidade da balança	1200	g
Resolução	0,02	g
Desvio padrão	$\leq \pm 0,01$	g
Desvio linear máximo	$\leq \pm 0,02$	g
Desvio do resultado com a temperatura (10-30°C)	$\leq \pm 10$	( $\mu\text{g/g}$ )/°C
Temperatura de trabalho	0-40	°C
Tempo de estabilização	2	s

Quando a temperatura no interior do reactor vazio estabiliza no valor desejado, o conjunto forno/reactor é puxado para cima de modo a colocar a amostra na zona interior mais quente do reactor. A perda de massa é registada a cada intervalo de 3 segundos.



Figura 3.9 – Representação esquemática do porta amostra.

A temperatura da amostra é monitorizada com o auxílio de um termopar do tipo K, localizado imediatamente acima da amostra, de modo a não interferir na pesagem. A volatilização da amostra ocorre em atmosfera inerte de azoto, o qual é fornecido a um caudal de 20 dm<sup>3</sup>/min.

A balança tem que estar bem isolada e protegida contra o calor e os gases libertados pelo topo do reactor, por forma a assegurar uma medição estável da perda de massa, durante a volatilização, e a segurança da própria balança.

### 3.1.4 Determinação da reactividade dos carbonizados

O estudo da reactividade do oxigénio com os carbonizados foi efectuado recorrendo a duas micro-balanças termogravimétricas, uma de marca Perkin-Elmer modelo TGA7 e outra de marca Setaram Modelo Setsys. O objectivo era a determinação das energias de activação, associadas à cinética da reacção química dos carbonizados de carvão e resíduos, comparando-os entre si e com os valores referidos na literatura.

As especificações de funcionamento dos analisadores termogravimétricos estão resumidas no quadro seguinte.

*Quadro 3.2 – Especificações das micro-balanças TGA7 e Setsys.*

	TGA7	Setsys
Sensibilidade da balança	0,1 µg	0,4 µg
Temperatura	Até 1000 °C	Até 1600 °C
Velocidade de aquecimento	0.1-200 °C/min	0-99 °C/min
Quantidade de amostra	Até 130 mg	Até 100 g
Caudal de gás	Até 60 cm <sup>3</sup> /min	Até 125 cm <sup>3</sup> /min

A reactividade dos carbonizados foi determinada isotermicamente, na gama de temperaturas entre os 375 e 900 °C. A amostra foi aquecida a uma velocidade de 200 °C/min no TGA7 e a 100 °C/min no Setsys em atmosfera inerte de azoto, até à temperatura de ensaio. Ao atingir a temperatura desejada, deixou-se estabilizar termicamente o sistema durante 5 minutos, seguindo-se a comutação da atmosfera inerte de azoto para atmosfera reactiva de oxigénio, registando-se continuamente a variação de massa.

Nos ensaios efectuados a temperaturas inferiores a 750 °C acrescentou-se uma rampa de aquecimento até àquela temperatura, em atmosfera oxidante para queimar completamente a amostra e assim obter o seu teor em cinzas.

A massa da amostra de carbonizado utilizada em cada ensaio na micro balança TGA7 foi de 1-2 mg e na micro-balança Setsys foi de 3-5 mg. A amostra foi cuidadosamente espalhada no fundo do cadinho de alumina, de modo a formar apenas uma fina camada de partículas. Os caudais de gás (O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>) foram de 30 e 50 cm<sup>3</sup>/min, nas micro-balanças TGA7 e Setsys respectivamente.

As partículas de carbonizado foram moídas em almofariz de ágata. O diâmetro médio de partícula, assim obtido, está compreendido entre 90 e 65  $\mu\text{m}$ , em que 100 % das partículas passam pelo crivo de 125  $\mu\text{m}$ .

Todas as amostras utilizadas foram previamente secas, numa estufa a 110  $^{\circ}\text{C}$ , para reduzir o teor em humidade a valores próximos de zero.

O principal cuidado a ter na selecção das condições experimentais (caudal de  $\text{O}_2$ , massa de amostra e temperatura) é assegurar que o passo controlador da velocidade de reacção é a cinética química, ou seja, que não se verifiquem limitações difusionais externas e internas às partículas durante a reacção. A ausência de limitações difusionais externas pode ser verificada, para uma mesma temperatura, variando a razão entre o caudal de oxigénio e a massa de amostra (Khan 1987). Quando os valores da reactividade assim obtidos, calculados pela equação Eq. 2.1, não variam significativamente com o aumento do caudal de gás, está assegurada a independência face a limitações externas à transferência de massa. A limitação da velocidade global da reacção devido à difusão interna do gás na partícula pode ser evitado reduzindo o tamanho da própria partícula e recorrendo a temperaturas de ensaio relativamente baixas, normalmente inferiores a 600  $^{\circ}\text{C}$ .

Neste trabalho foram utilizadas temperaturas superiores a 600  $^{\circ}\text{C}$ . No entanto, para o cálculo das energias de activação da componente cinética da reacção química, apenas os pontos referentes à gama de temperaturas compreendida entre 375 e 500  $^{\circ}\text{C}$  foram considerados.

No tratamento dos dados foi utilizada a aproximação proposta por Jenkins et al. [1973], uma vez que, para todos os termogramas das amostras ensaiadas, não se verificaram limitações em termos de número de pontos para o cálculo de  $(\partial W / \partial t)_{\text{max}}$ .

As energias de activação ( $E_a$  – kJ/mol) e os factores pré-exponenciais ( $k_0$ ) foram calculados com base na Lei de Arrhenius:

$$k = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde  $R$  representa a constante universal dos gases perfeitos (8.314 J/mol.K) e  $T$  a temperatura absoluta (K). Foi ainda assumido que a constante ( $k$ ) da velocidade de reacção, ou seja a reactividade determinada experimentalmente, respeita a lei de Arrhenius.

### 3.1.5 Ensaios de combustão à escala piloto

A instalação piloto de combustão em leito fluidizado é constituída por um reactor de secção quadrada de 300 mm de lado e 5000 mm de altura, acoplado a um primeiro ciclone, que pode ou não recircular parte dos sólidos elutriados do reactor e, a um segundo ciclone, que retém as cinzas volantes até um diâmetro de cerca de 5-6  $\mu\text{m}$ . Esta instalação está esquematizada na Figura 3.10. A recirculação de cinzas do 1º ciclone tem em vista a diminuição do teor de material não queimado resultante do processo de combustão, com vista a aumentar a sua eficiência.

A cinza recolhida nos ciclones, assim como a de descarga do leito, pode ser posteriormente analisada em termos de teor de material não queimado, halogéneos e metais pesados.

Existem dois permutadores de calor gás/água independentes no reactor, um no interior da zona do leito e o outro na zona livre acima do leito (“freeboard”), os quais permitem o controlo da temperatura.

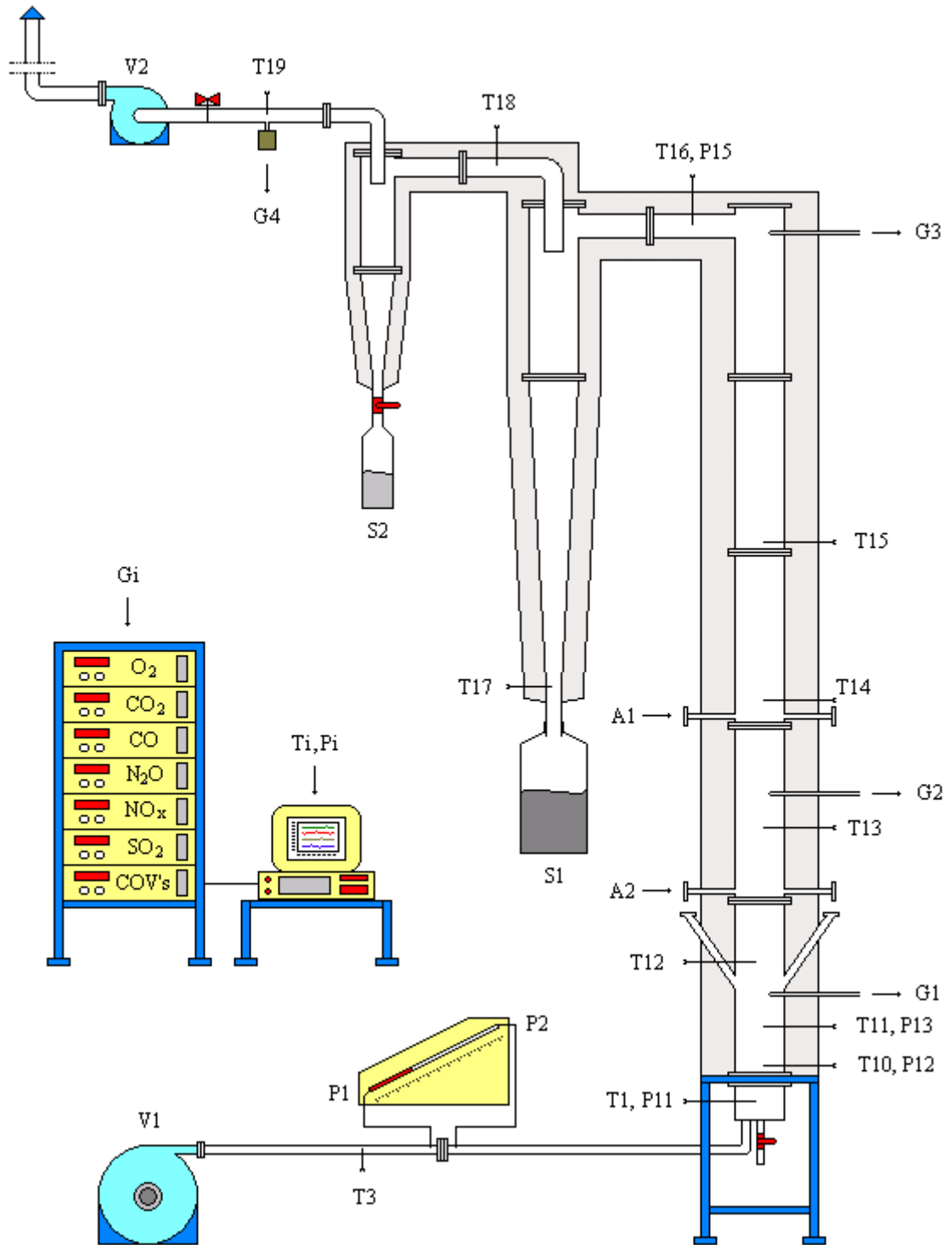
A monitorização da temperatura e da pressão é possível através de vários pontos ao longo do reactor, assinalados com as letras T e P, respectivamente, na Figura 3.10. No Quadro 3.3 apresentam-se as cotas de colocação dos termopares (tipo K, de 3 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento) ao longo do reactor, desde a placa distribuidora.

*Quadro 3.3 – Cotas de colocação dos termopares ao longo do reactor.*

	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16
<b>Altura à Placa Distribuidora (mm)</b>	50	300	650	1400	2050	3050	4950

Existem vários sistemas de alimentação possíveis para uma instalação deste género. Para o presente trabalho, utilizou-se o sistema de alimentação por gravidade, acima do leito, recorrendo a um parafuso sem-fim.

A placa distribuidora do ar tem secção quadrada de 300 x 300 mm de dimensão e tem a forma de corpo de pirâmide invertida, com uma inclinação de 80° em relação ao eixo do reactor. É composta por 152 injectores regularmente distribuídos pela sua superfície com o diâmetro de 12 mm cada um. Cada injector tem 6 orifícios de 1,5 mm de diâmetro.



**Legenda:**

$T_{(i)}$  – Temperaturas  
 $S_{(i)}$  – Silos de cinzas

$P_{(i)}$  – Pressões  
 $V_{(i)}$  – Ventiladores

$G_{(i)}$  – Amostragem gases  
 $A_{(i)}$  – Ar secundário

Figura 3.10 – Instalação experimental para os ensaios de combustão à escala piloto.

Existe a possibilidade de divisão do ar de combustão, ou seja, a partição do ar total entre ar primário e ar secundário. O primeiro, alimentado com auxílio de dois ventiladores, serve para assegurar uma boa fluidização e fornecer a maior parte do oxigénio para a combustão; o segundo, alimentado pela rede de ar comprimido, vai completar o excesso de ar com que se pretende realizar o ensaio. Embora o ar secundário possa ser alimentado em dois níveis, sendo o primeiro a uma altura de 1,10 m e o segundo a 2,10 m da placa distribuidora, neste trabalho utilizou-se apenas o primeiro nível.

O controlo da alimentação de ar primário é feito recorrendo a um orifício calibrado existente na conduta de alimentação de ar donde resulta uma relação conhecida entre a queda de pressão nesse orifício (tomada a  $d$  e a  $d/2$ , com  $d$  = diâmetro interno da conduta), lida numa célula de pressão diferencial (dada por P1-P2), e o caudal de ar. A alimentação do ar secundário é feita através da rede de ar comprimido e é doseado por rotâmetros calibrados.

A instalação é pré-aquecida com gás propano, introduzido numa mistura apropriada com o ar primário, até ser obtida uma temperatura no leito de cerca de 700-800 °C. O combustível começa então a ser alimentado gradualmente até ao valor desejado e, simultaneamente, vai-se diminuindo a alimentação de gás até ao corte.

O sistema de alimentação é composto por um silo de combustível (Figura 3.11), com capacidade para cerca de 35 kg de carvão, dotado de um misturador para evitar a formação de pontes de combustível. Este silo é descarregado pela acção de um parafuso sem-fim, cuja velocidade de rotação é comandada por um variador de frequência. Todo este sistema assenta sobre uma balança com indicador instantâneo da massa presente no silo, pelo que o caudal de combustível pode de ser facilmente regulado.

A amostragem de gás de combustão é realizada de modo descontínuo, por períodos mínimos de 10 minutos, através de sondas arrefecidas situadas a cerca de 500mm, 1600mm e 4900mm da placa distribuidora de ar, de modo a obter um perfil de concentrações ao longo do reactor. Os gases assim colhidos são filtrados em filtros de membrana de fibra de vidro e conduzidos, em tubo politetrafluoretileno (PTFE), às unidades de amostragem dos analisadores. Existe um outro ponto, situado à saída do segundo ciclone, utilizado para amostragem contínua de gases através de um filtro cerâmico e de uma linha em politetrafluoretileno (PTFE), ambos aquecidos a 120 °C, para evitar condensações. Os gases assim colhidos, são alimentados às unidades de amostragem dos analisadores seguindo a norma NP ISO 10396.



Após um período de pré-aquecimento com gás, de cerca de 45 minutos, começa-se a alimentar gradualmente o combustível para ensaio e a cortar o gás. Esta fase de transição demora sensivelmente 10 minutos. Depois do corte total de gás, o caudal de combustível é regulado para o valor pretendido, assim como o caudal e a divisão do ar de combustão. Após esta fase, é necessário deixar o reactor estabilizar nas condições pretendidas, o que implica mais um período que pode chegar a 2 horas.



*Figura 3.11 – Sistema de alimentação do reactor de leito fluidizado de escala piloto.*

Quando a temperatura do leito e da zona livre acima do leito atingem valores estáveis, as emissões gasosas tornam-se também estáveis e começa-se então a recolha de dados para caracterização do ensaio. Deste modo, desde o início do aquecimento até ao início da recolha de dados podem decorrer cerca de três horas, como se pode observar na Figura 3.12.

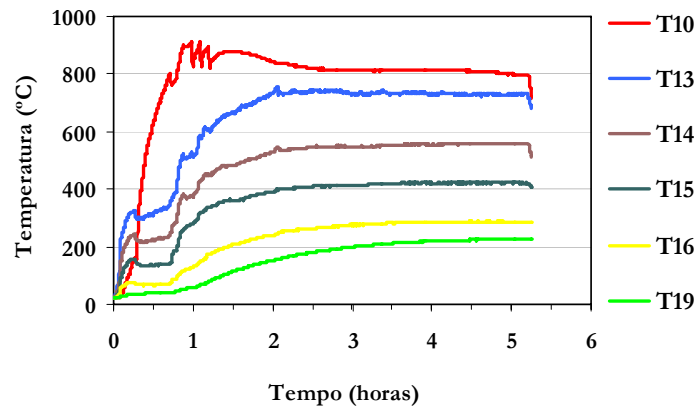


Figura 3.12 – Evolução do perfil de temperaturas no período de aquecimento e de ensaio.

As condições operatórias dos ensaios realizados com as várias misturas de combustíveis são apresentadas nos Quadros 3.4 a 3.8.

Quadro 3.4 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão AS com o resíduo RPP.

Ensaio (*)	Caudal combustível (kg/h)	Energia entra (MJ/h)	Velocidade fluidização (m/s)	Excesso de ar (%)	Ar secundário (%)	Altura do leito (m)
100AS_700/50	9,2	279	1,0	53	24	0,21
100AS_700/25	9,3	284	0,8	22	22	0,21
100AS_850/25	9,8	298	0,9	23	22	0,21
100AS_850/50	9,7	296	1,1	45	22	0,21
80AS+20RPPf_850/50	9,7	266	1,0	54	24	0,18
80AS+20RPPf_850/25	9,7	267	0,9	23	23	0,18
60AS+40RPPf_850/50	10,5-11,7	258-287	1,0	39-62	25	0,18
60AS+40RPPd_850/50	11,7	287	1,0	59	24	0,18
60AS+40RPPd_850/25	11,8	289	0,8	24	24	0,18

(\*) – Na designação do ensaio optou-se pela seguinte codificação:

%Combustível 1 + %Combustível 2\_Temperatura do leito/Excesso de ar

Quadro 3.5 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão CCI com o resíduo CDR.

Ensaio	Caudal combustível (kg/h)	Energia entra (MJ/h)	Velocidade fluidização (m/s)	Excesso de ar (%)	Ar secundário (%)	Altura do leito (m)
100CC1_850/50	9,1	269	1,1	50	19	0,18
70CC1+30CDR_850/50	10,8	247	1,0	60	22	0,15
70CC1+30CDR_850/50_Ca=2,5	10,9	249	1,0	50	21	0,15
100CDR_850/50	13,4	225	0,9	61	24	0,19

Quadro 3.6 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão US com o resíduo BGI.

Ensaio	Caudal combustível (kg/h)	Energia entra (MJ/h)	Velocidade fluidização (m/s)	Excesso de ar (%)	Ar secundário (%)	Altura do leito (m)
100US_850/50	9,4	293	1,1	48	28	0,19
85US+15BG_850/50	9,1	256	1,0	52	26	0,18
85US+15BG_850/50_R	8,3	234	0,9	42	24	0,17
65US+35BG_850/50	10,6	258	1,0	55	24	0,19
65US+35BG_850/50_Ca=1,3	11,3	275	1,1	55	24	0,20
65US+35BG_850/50_Ca=2,5	10,5	253	0,9	35	18	0,19
100BG_850/50	12,5	151	0,7	56	27	0,21

Quadro 3.7 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão CC2 com o resíduo BG2.

Ensaio	Caudal combustível (kg/h)	Energia entra (MJ/h)	Velocidade fluidização (m/s)	Excesso de ar (%)	Ar secundário (%)	Altura do leito (m)
100CC2_850/50	8,9	261	1,1	53	20	0,21
50CC2+50BG_850/50	11,7	249	1,1	50	22	0,19
100BG_850/50	16,3	211	1,0	51	22	0,18

Quadro 3.8 – Condições operatórias no estudo de co-combustão do carvão JW com o resíduo SR.

Ensaio	Caudal combustível (kg/h)	Energia entra (MJ/h)	Velocidade fluidização (m/s)	Excesso de ar (%)	Ar secundário (%)	Altura do leito (m)
100JW_850/50	7,0	199	0,9	57	23	0,18
60JW+40SR_850/50	9,6	224	1,0	54	24	0,17
100SR_850/50	9,1	146	0,6	55	26	0,13

## 3.2 DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DE GASES

### 3.2.1 Análise de N<sub>2</sub>O

A determinação do teor em N<sub>2</sub>O nos gases de combustão de uma forma contínua envolveu a utilização de um analisador de marca Horiba, modelo VIA-510 (Figura 3.13). O princípio de funcionamento utilizado neste modelo baseia-se no método de análise por infravermelho não dispersivo (NDIR – “*non dispersive infrared radiation*”), ilustrado na Figura 3.14.

A teoria de funcionamento deste método reside na propriedade que as moléculas constituídas por átomos diferentes possuem de absorver radiações em bandas específicas no espectro infravermelho. É sabido que os gases, quando a pressão é constante, absorvem radiação naquele comprimento de onda proporcionalmente à sua concentração, relação esta dada pela Lei de Beer.



Figura 3.13 – Analisador de N<sub>2</sub>O de marca Horiba, modelo VIA-510.

Como se observa na Figura 3.14, a radiação infravermelha irradiada pela fonte torna-se intermitente pela rotação de uma hélice. A luz passa através da célula de amostra e entra na célula de detecção. Quando a radiação passa, através da célula da amostra, é absorvida pela amostra gasosa provocando uma diferença na quantidade de radiação que chega ao detector. A membrana instalada na célula de detecção vibra gerando uma corrente eléctrica que corresponde às alterações de capacidade entre os eléctrodos.

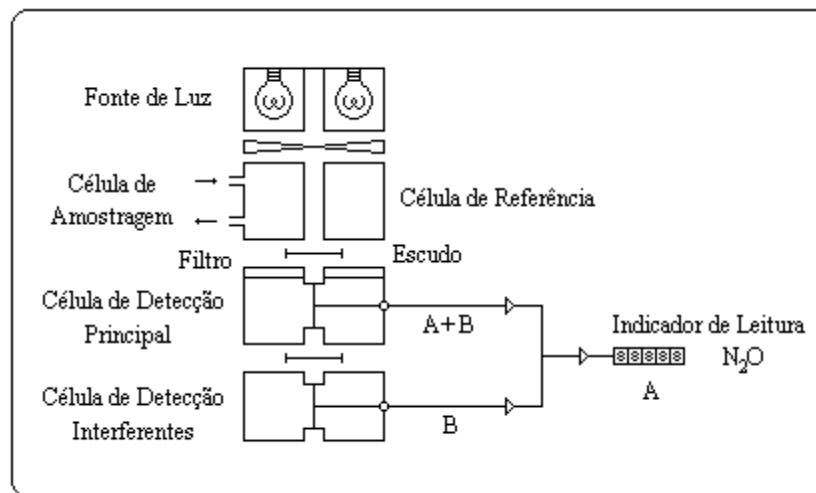


Figura 3.14 – Esquema de funcionamento do analisador de marca Horiba, modelo VIA-510.

Na célula de detecção, o componente a ser medido está condicionado em condições específicas. Apenas a absorção num determinado comprimento de onda é detectada, enquanto que radiações noutros comprimentos de onda não o são. Então, as alterações na absorção da radiação infravermelha (IV) do componente a analisar podem ser medidas.

Se existe algum componente cujo espectro de IV se sobrepõe à banda do componente a analisar, o problema é resolvido pela instalação de um filtro. Este analisador foi especialmente concebido para ser usado na análise de amostras com uma grande quantidade de componentes que podem interferir na análise. Utiliza várias células de detecção localizadas no mesmo sistema óptico o qual foi desenvolvido para minimizar os seguintes factores de instabilidade da Unidade de Análise:

- Interferências de outros componentes gasosos que estão na amostra a analisar;
- Distúrbios devidos a vibrações externas;
- Alterações devido à deterioração na qualidade da fonte de radiação e das células.

O sistema óptico consiste num detector principal para as medições e num detector complementar para as compensações. O principal recebe os sinais do componente A a ser medido e os do componente B que interfere. O detector complementar recebe o sinal do componente B. Os sinais são calculados pelo micro-computador e o sinal do componente A é calculado. Obtêm-se então medidas exactas, sem a influência de componentes estranhos. Na Quadro 3.9 estão resumidas as especificações do analisador de N<sub>2</sub>O.

*Quadro 3.9 – Especificações do analisador de N<sub>2</sub>O.*

	Mínimo	Máximo
<b>Gama de Concentrações (ppm)</b>	0-100	0-500
<b>Gama de Temperaturas (°C)</b>	0	40
<b>Reprodutibilidade (máx. escala)</b>	± 0,5 %	± 1,0 %
<b>Sinal de Saída (V)</b>	0-1	0-10
<b>Velocidade de Resposta</b>	90 % da resposta em 30 seg.	
<b>Variação do Valor do Zero</b>	± 1,0 %	
<b>Variação do Valor de Calibração</b>	± 1,0 %	

A amostra é pré-condicionada e alimentada ao analisador através de uma Unidade de Amostragem, específica e apropriada para amostragem de gases de exaustão de uma fonte fixa, de marca Horiba modelo ES-510E. O pré-condicionamento compreende a filtração e desumidificação da amostra gasosa de modo a cumprir os limites de partículas, humidade e temperatura exigidos pelo aparelho analisador.

### 3.2.2 Análise de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>

A análise contínua do teor em O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> nos gases de combustão foi feita recorrendo a um único aparelho de marca Horiba modelo CMA-680 (Figura 3.15). Este aparelho possui a capacidade de medir simultaneamente a concentração de quatro componentes (CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>), de um modo totalmente independente, utilizando o método de Infravermelho Não Dispersivo (NDIR) e ainda a concentração de um componente (O<sub>2</sub>) pelo método de Pressão Paramagnética.

O princípio de funcionamento da análise pelo método de infravermelho não dispersivo, consiste na introdução alternada do gás de amostragem e do gás de referência na célula de medição, a qual está esquematizada na Figura 3.16, abrindo e fechando continuamente as respectivas válvulas.

Apenas o gás de amostragem absorve a radiação infravermelha e, portanto, a intensidade de radiação que chega ao detector varia continuamente. A magnitude desta variação é a base do princípio de medição.



*Figura 3.15 – Analisador de  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$  e  $SO_2$  de marca Horiba, modelo CMA-680.*

A radiação infravermelha gerada pela fonte passa pela célula de medição contendo o gás de amostragem e chega ao detector. Quando o gás de referência entra na célula de medição, a quantidade de radiação infravermelha que chega ao detector aumenta, uma vez que não é absorvida. Por outro lado, quando o gás de amostragem entra na célula, a quantidade de radiação infravermelha que chega ao detector diminui, uma vez que é em parte novamente absorvida. Portanto, o grau de diminuição da quantidade de radiação que chega ao detector está directamente relacionada com a concentração do gás de amostragem. O detector possui uma membrana vibratória que detecta as variações de pressão na célula óptica do detector, originadas pela diferença de energia absorvida pelos gases de amostragem e de referência. Estas variações são amplificadas e transformadas em sinais eléctricos.

Deste modo, a membrana não vibra quando a concentração do gás de amostragem é igual à do gás de referência (ou seja é zero) e, conseqüentemente, é produzido um sinal eléctrico nulo com uma oscilação quase insignificante.

O detector é composto por dois grupos ópticos em série. O primeiro é sensível aos componentes alvo e aos componentes interferentes. O segundo é sensível principalmente aos componentes interferentes. Assim, é possível a correcção do sinal dado pelo primeiro grupo óptico e as interferências são minimizadas. Um divisor de feixe, próprio para radiação infravermelha, é utilizado para dividir o feixe da fonte de radiação entre o detector de NO<sub>x</sub> e o de SO<sub>2</sub>. O sistema óptico de medição do CO<sub>2</sub> é independente deste sistema e o sinal obtido é utilizado para corrigir o sinal do NO<sub>x</sub>, uma vez que o CO<sub>2</sub> é um dos principais interferentes na medição daquele gás por esta técnica.

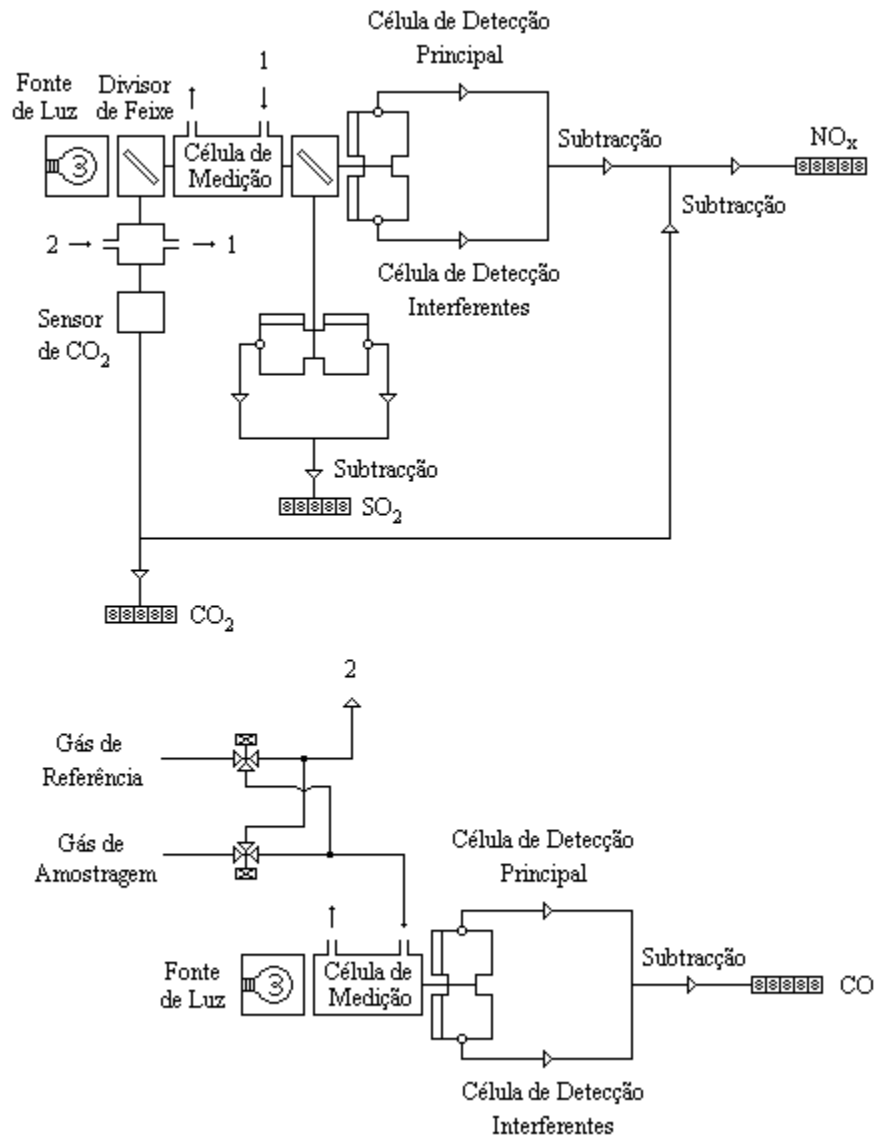


Figura 3.16 – Esquema de funcionamento do analisador de marca Horiba, modelo CMA-680.



O oxigénio é um gás com propriedades paramagnéticas, ou seja, quando submetido a um campo magnético não uniforme é atraído para a parte mais intensa criando um aumento de pressão nessa área. O aumento da pressão é dado pela seguinte equação:

$$\Delta P = \frac{1}{2} H^2 \cdot X \cdot C$$

onde H: Intensidade do Campo Magnético  
X: Factor de Magnetização do Oxigénio  
C: Concentração do Oxigénio

O aumento de pressão é directamente proporcional à concentração do oxigénio e é detectado por meio de um microfone de alta precisão e, posteriormente, convertido num sinal eléctrico. No Quadro 3.10 estão resumidas as especificações do analisador Horiba modelo CMA-680.

A amostra é alimentada ao analisador através de uma Unidade de Amostragem, específica e apropriada para amostragem de gases de exaustão de uma fonte fixa, que pré-condiciona, compreendendo a filtração e desumidificação da mostra gasosa, de modo a cumprir os limites de partículas, humidade e temperatura exigidos pelo aparelho analisador.

Quadro 3.10 – Especificações do analisador Horiba modelo CMA-680.

Componente Medido	Gama Concentrações		Princípio de Operação
	Mínimo	Máximo	
O <sub>2</sub>	0-10 %	0-25 %	Paramagnético
CO <sub>2</sub>	0-5 %	0-50 %	NDIR
CO	0-200 ppm	0-5000 ppm	NDIR
NO <sub>x</sub>	0-200 ppm	0-5000 ppm	NDIR
SO <sub>2</sub>	0-200 ppm	0-5000 ppm	NDIR
<b>Reprodutibilidade</b>	± 0,5 % da escala	± 1,0 % da escala	
<b>Varição do Valor do Zero (por semana)</b>	± 1,0 % da escala	± 2,0 % da escala	
<b>Varição do Valor de Calibração (por semana)</b>	± 2,0 % da escala	± 5,0 % da escala	
<b>Velocidade de Resposta</b>	90 % da resposta em 45 segundos		

### 3.2.3 Análise de COV

A determinação do teor total em compostos orgânicos voláteis nos gases de combustão foi feita utilizando um aparelho portátil de marca Telegan, modelo Autofim II (Figura 3.17).

O método de análise que este aparelho emprega é a tecnologia de detector de ionização de chama (DIC). O princípio de funcionamento reside numa chama de hidrogénio queimando com excesso de ar, rodeada por um campo electrostático, na qual se faz passar o gas da amostra. A condutividade da chama é relativamente baixa na ausência de substâncias orgânicas dado os baixos níveis de electrões e iões formados na queima do hidrogénio. Embora exista sempre uma corrente de baixa intensidade no campo electrostático, a condutividade da chama aumenta bruscamente na presença de substâncias orgânicas devido à produção de electrões e espécies iónicas resultantes da quebra das ligações do carbono. Nestas condições, é verificado um aumento de corrente proporcional à concentração e ao caudal de introdução do gás da amostra.



*Figura 3.17 – Analisador de COV de marca Telegan, modelo Autofim II.*

O DIC é particularmente sensível a espécies oxidáveis contendo carbono como por exemplo alcanos, alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, a sensibilidade decresce bastante para hidrocarbonetos parcialmente oxidados como é o caso dos aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos halogenados contendo cloro, flúor e/ou bromo e ainda hidrocarbonetos contendo oxigénio, enxofre, fósforo e azoto. O DIC é insensível ao dióxido de carbono, monóxido de carbono, azoto molecular, óxidos de azoto, oxigénio e água. A resposta do DIC depende do tipo de substância. Deste modo, o aparelho é calibrado com metano e a resposta obtida, para uma dada amostra, vem expressa em concentração equivalente de metano, podendo posteriormente ser trabalhada a partir daquela base. As especificações do analisador Telegan, modelo Autofim II estão resumidas no Quadro 3.11.

Quadro 3.11 – Especificações do analisador Telegan, modelo Autofim II.

Propriedade	Valor		
Gamas medição (ppmv)	0-100	0-1000	0-10000
Gama de temperatura (°C)	0-40		
Tempo de resposta (s)	2		
Limite de detecção (ppmv)	0,05 (metano)		
Precisão	10 % da leitura		

### 3.2.4 Análise de NH<sub>3</sub> e HCN

Para a análise do NH<sub>3</sub> e do HCN em solução aquosa foram utilizados eléctrodos selectivos de marca Orion, modelos 95-12 para o NH<sub>3</sub> e 94-06 para o HCN. Os eléctrodos foram ligados a um potenciómetro de marca Orion, modelo 920A pH/ISE Meter (Figura 3.18).

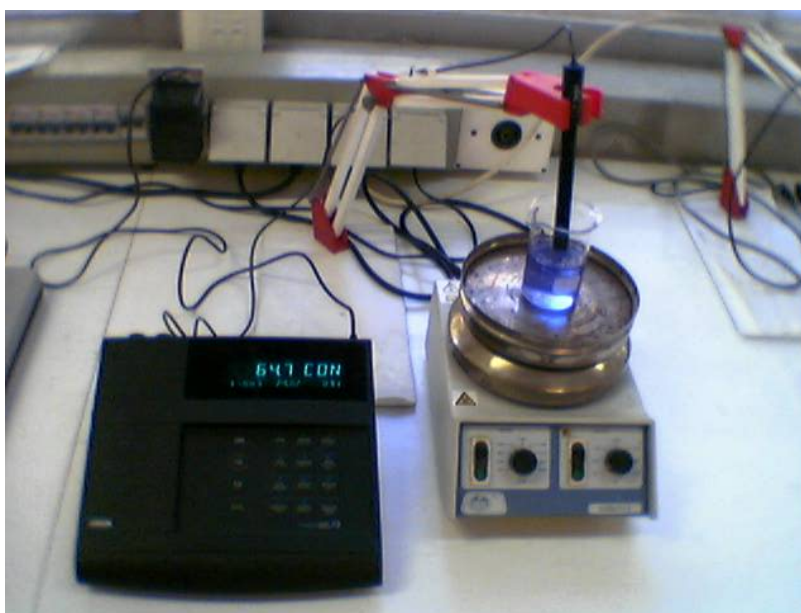


Figura 3.18 – Potenciómetro de marca Orion, modelo 920A pH/ISE Meter com o eléctrodo de NH<sub>3</sub>.

O eléctrodo de NH<sub>3</sub> usa uma membrana hidrofóbica permeável ao gás, a qual separa a solução de amostra da solução interna do eléctrodo. O NH<sub>3</sub> dissolvido na solução de amostra difunde-se através da membrana até que a pressão parcial se torne igual nos dois lados da membrana. Em qualquer amostra a pressão parcial de NH<sub>3</sub> será proporcional à sua concentração.

O  $\text{NH}_3$  que se difunde através da membrana dissolve-se na solução interna e, em pequena extensão, reage reversivelmente com a água da solução interna de acordo com a seguinte expressão:



A relação entre o  $\text{NH}_3$ , o ião amónio e o ião hidróxido é dada pela seguinte equação:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \text{Constante} \quad (\text{Eq 3.2})$$

A solução interna contém cloreto de amónio com uma concentração suficientemente elevada para que a concentração de ião amónio se possa considerar fixa, ou seja:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] \times \text{Constante} \quad (\text{Eq 3.3})$$

O potencial do elemento sensível do eléctrodo em relação ao elemento de referência interno é descrito pela equação de Nernst:

$$E = E_0 - S \times \log[\text{OH}^-] \quad (\text{Eq 3.4})$$

Onde, E: Potencial do eléctrodo medido

$E_0$ : Potencial de referência

$[\text{OH}^-]$ : Concentração do ião hidróxido

S: Declive da curva (-59.2 mV/decada)

Como a concentração do ião hidróxido é proporcional à concentração de  $\text{NH}_3$  a resposta do eléctrodo a este composto é também Nersteniana:

$$E = E_0 - S \times \log[\text{NH}_3] \quad (\text{Eq 3.5})$$

O potencial de referência é parcialmente determinado pelo elemento interno de referência, que responde à concentração fixa de cloreto na solução interna de enchimento.

Quando o  $\text{NH}_3$  é dissolvido em água reage com o ião  $\text{H}_3\text{O}^+$  para formar o ião  $\text{NH}_4^+$ :



A quantidade relativa de  $NH_3$  e ião  $NH_4^+$  é determinada pelo pH da solução, como se pode verificar na Figura 3.19. Em solução ácida, onde o ião  $H_3O^+$  está facilmente disponível, virtualmente toda o  $NH_3$  é convertido em ião  $NH_4^+$ . A um pH de cerca de 9,3, metade do  $NH_3$  estará converido na forma de ião  $NH_4^+$ .

O eléctrodo de  $NH_3$  responde à pressão parcial do gás dissolvido na solução. A pressão parcial do gas dissolvido está relacionada com a concentração em solução pela Lei de Henry:

$$Kh = [NH_3]_{aq} / P_{NH_3} = 56\ mol/l\ (1\ atm\ e\ 25\ ^\circ C) \quad (Eq\ 3.6)$$

A constante de Henry (Kh) varia tanto com a temperatura como com o nível de espécies dissolvidas. Para manter a constante de Henry perto do mesmo valor, padrões e amostras devem conter o mesmo nível de espécies dissolvidas, utilizando um ajustador de força iónica e de pH, e devem estar à mesma temperatura.

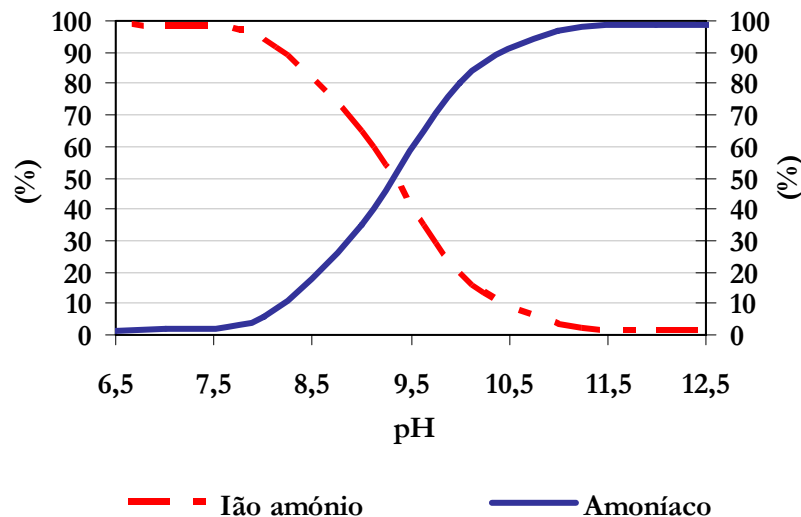


Figura 3.19 – Equilíbrio relativo entre o amoníaco e o ião amónio em função do pH.

No Quadro 3.12 estão resumidas as especificações do eléctrodo de  $NH_3$ . O eléctrodo exibe um bom tempo de resposta (95 % de resposta num minuto ou menos) para concentração de  $NH_3$  acima de  $4 \times 10^{-6}$  M (0,07 ppm  $NH_3$  ou 0,06 ppm N). Para valores de concentração inferiores, o tempo de resposta é maior (podendo chegar aos 5 minutos) e pode ocorrer absorção de  $NH_3$  do ar ambiente originando erros de leitura. Para amostras com concentrações maiores que 1M

(17 000 ppm NH<sub>3</sub>), o NH<sub>3</sub> é rapidamente libertado, pelo que estas amostras deverão ser diluídas antes de se efectuar a medição.

Quadro 3.12 – Especificações do eléctrodo de NH<sub>3</sub>.

	Mínimo	Máximo
<b>Gama de Concentrações (ppm)</b>	0,01	17 000
<b>Gama de pH</b>	11	14
<b>Gama de Temperaturas (°C)</b>	0	50
<b>Tamanho da amostra (cm<sup>3</sup>)</b>	2	-
<b>Reprodutibilidade</b>	± 2 %	

O eléctrodo de cianeto é constituído por uma membrana de estado sólido contendo uma mistura de compostos de prata inorgânicos ligados a um corpo de epoxy. Quando a membrana está em contacto com a solução de cianetos, os iões prata dissolvem-se a partir da superfície da membrana. Os iões prata que estão na membrana movem-se para a superfície para substituir os iões dissolvidos, provocando uma diferença de potencial que depende da concentração de cianetos em solução. Este potencial é medido comparativamente com um potencial de referência constante – neste caso dado por um eléctrodo de referência de dupla junção também de marca Orion. O potencial assim medido corresponde ao nível de cianeto na solução, dado pela equação de Nernst.

$$E = E_0 - S \times \log[CN^-] \quad (\text{Eq 3.7})$$

- onde E: Potencial do eléctrodo medido  
 E<sub>0</sub>: Potencial de referência (constante)  
 [CN<sup>-</sup>]: Concentração do ião cianeto  
 S: Declive da curva

A concentração de ião cianeto em solução, é dada pela actividade ou concentração efectiva. A actividade do ião (A) está relacionada com a concentração do ião (C) e pelo coeficiente de actividade iónica (γ) e é traduzida pela seguinte fórmula:

$$A = \gamma \times C \quad (\text{Eq 3.8})$$

Os coeficientes de actividade iónica são variáveis e muito dependentes da força iónica total. A força iónica é dada por :

$$\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = F_i \quad (\text{Eq 3.9})$$

onde  $C_i$ : Concentração do ião  $i$

$Z_i$ : Carga do ião  $i$

Se a força iónica do meio é alta e constante relativamente à concentração do ião, o coeficiente de actividade é constante e a actividade é directamente proporcional à concentração. O ajustador de força iónica (AFI) é adicionado a todos os padrões e amostras para que a força iónica do meio cumpra aquelas condições e para que o cianeto esteja presente como  $\text{CN}^-$  em vez de  $\text{HCN}$ . Para o eléctrodo de cianeto uma solução aquosa de  $\text{NaOH}$  concentrada é recomendada como AFI.

No Quadro 3.13 estão resumidas as especificações do eléctrodo de cianeto.

Quadro 3.13 – Especificações do eléctrodo de cianeto.

	Mínimo	Máximo
<b>Gama de Concentrações (<math>\text{mg}/\text{dm}^3</math>)</b>	0,2	260
<b>Gama de pH</b>	10	14
<b>Gama de Temperaturas (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	0	80
<b>Tamanho da amostra (ml)</b>	3	-
<b>Tempo de vida (h)</b>	100	1000
<b>Reprodutibilidade</b>	$\pm 2\%$	

O ião cianeto desgasta a membrana lentamente e medições acima de 25 ppm apenas devem ser realizadas ocasionalmente. Preferencialmente estas amostras deverão ser diluídas.

O eléctrodo exhibe um bom tempo de resposta (99 % de resposta num minuto ou menos) para concentrações de  $\text{CN}^-$  acima de  $10^{-5}$  M ( $0,25 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ). Para valores de concentração inferiores o tempo de resposta é consideravelmente maior (podendo chegar aos 5 minutos)

A calibração dos eléctrodos envolveu a preparação de três soluções padrão para cada uma das espécies alvo ( $\text{NH}_3$  e  $\text{CN}^-$ ) com concentrações de 1, 10 e 100  $\text{mg}/\text{dm}^3$  a partir de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{NaCN}$  (p.a.), fornecidos pela MERCK. O pH e a força iónica das soluções foram ajustados, segundo as instruções contidas nos manuais dos respectivos eléctrodos, através de ajustadores de força iónica próprios para cada uma das espécies a medir.

As soluções foram medidas em condições semelhantes às utilizadas durante a calibração (temperatura e pH) e foram usados recipientes semelhantes (copos de 100  $\text{cm}^3$ ) e volumes de amostra iguais (50  $\text{cm}^3$ ).

### 3.3 AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS, HCl E DE MERCÚRIO

As emissões de partículas (cinzas volantes), HCl e Hg foram realizadas na chaminé da instalação de combustão piloto. Com este propósito está instalado um orifício flangeado de 102 mm de diâmetro, na secção vertical da chaminé, de acordo com a norma portuguesa NP 2167-92.

Nestas amostragens foram utilizadas técnicas descontínuas de extracção de amostras gasosas utilizando um amostrador universal de chaminés da marca Andersen ou Napp. Estes aparelhos são usados na amostragem isocinética de efluentes gasosos em chaminés. Os gases são extraídos através de um bocal e conduzidos por uma sonda aquecida até uma caixa quente que contém um filtro onde as partículas são removidas. Os gases quentes passam seguidamente para uma caixa fria ou condensador, constituída por vários frascos borbulhadores, contendo soluções de absorção específicas para as espécies a quantificar, que se encontram mergulhados num banho de gelo. Os gases arrefecem e condensam antes de seguirem para o medidor de caudal dos gases. Da massa ganha por condensação nos frascos borbulhadores pode-se obter o teor em humidade dos gases.

Os filtros, normalmente de fibra de vidro, não devem ser higroscópicos, devem possuir uma eficiência de recolha de pelo menos 99,95 % de partículas de diâmetro  $\geq 0,3\mu\text{m}$ , ser quimicamente inertes aos compostos de enxofre e não possuir fixador orgânico.

No final do período de amostragem isocinética (normalmente 1 hora) os filtros são retirados e é determinada a massa, de modo a obter a massa de partículas depositada. O volume de gás



seco é registado em condições PTN. Deste modo calcula-se facilmente a concentração de partículas nos gases de exaustão.

Seguindo o Método 26A da US EPA determinou-se as emissões gasosas de cloro. Utilizou-se o equipamento de amostragem da Anderson ou da Napp, utilizando-se uma sonda aquecida e bocais em aço e um conjunto de 5 borbulhadores. Nos dois primeiros colocaram-se soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1N), para reter o HCl, no terceiro e quarto usaram-se soluções de NaOH (0,1 N), para reter o  $\text{Cl}_2$ . No último frasco utilizou-se sílica gel. Este sistema possui ainda um termopar e uma sonda de pressão de *Pitot* tipo S para determinação da temperatura e velocidade dos gases de exaustão. A amostra gasosa foi filtrada na caixa aquecida e colheu-se aproximadamente  $1 \text{ m}^3(\text{n})$  de gás durante 1 hora. O teor em Cl<sup>-</sup> das soluções foi medido por electroforese capilar em equipamento da WATERS, de acordo com o método EPA 6500. Os resultados obtidos são expressos em concentração de Cl<sup>-</sup> [ $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ ] no gás seco e em condições PTN.

Este método pode ser usado também para determinar as emissões de partículas em adição às emissões de HCl e  $\text{Cl}_2$ .

De modo análogo, seguindo o Método 29 da US EPA, determinou-se a concentração de Hg. Este método utiliza o mesmo tipo de equipamento descrito anteriormente, com pequenas alterações. Deste modo, utilizou-se uma sonda e bocais de amostragem em borosilicato e foram utilizados seis frascos borbulhadores. Nos dois primeiros colocaram-se soluções de  $\text{HNO}_3$  (10 % v/v)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 % v/v), o terceiro foi deixado vazio, no quarto e quinto colocaram-se soluções de  $\text{KMnO}_4$  (4 % v/v)/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 % v/v), no sexto colocou-se sílica gel. Este método pode ser usado também para determinar as emissões de partículas em adição às emissões de Hg.

A determinação da concentração de Hg é efectuada no material particulado amostrado na sonda e no filtro e nas soluções aquosas dos frascos borbulhadores após preparação adequada. Esta preparação consiste na digestão ácida do filtro e das soluções aquosas em bombas e placa eléctrica, respectivamente, de modo a destruir o filtro e material orgânico. O Hg foi determinado num analizador automático (LECO AMA 254) em fase líquida segundo o método EPA 7473.

### 3.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA ÀS CINZAS

Os dados apresentados referentes à granulometria das cinzas foram efectuados por duas técnicas consoante o tamanho das partículas. Assim, para as cinzas obtidas no leito e no 1º ciclone utilizou-se o método de crivagem com peneiros ASTM, entre 90 e 4000 µm no caso do leito e, entre 20 a 500 µm no caso do 1º ciclone. Os tempos de agitação mecânica foram de 10 minutos, sendo usada vibração intermitente de média magnitude. As cinzas obtidas no 2º ciclone, por terem um diâmetro mais pequeno (na ordem dos 10 µm), foram classificadas por difracção laser em equipamento Malvern, série 2600. A selecção das lentes foi feita de modo a abranger a gama completa de diâmetros da amostra. Todas as amostras foram analisadas em triplicado, tendo sido utilizados os valores médios. Verificou-se que os valores médios não divergiam mais de 5 %, no caso das cinzas do leito e do 2º ciclone e, mais de 10 %, nas cinzas do 1º ciclone.

### 3.5 ANÁLISES DOS MATERIAIS UTILIZADOS

#### 3.5.1 Carvões e resíduos

Neste trabalho, foram utilizados 5 carvões de diferentes origens. Os carvões US, AS, CC1 e CC2 são betuminosos, de alto teor em voláteis, de origem Norte Americana, Sul Africana e Colombiana, respectivamente. O carvão JW é classificado como betuminoso de baixo teor em matéria volátil e é do Reino Unido.

Os resíduos BG1 e BG2 são lamas residuais urbanas, secas e granuladas, de origem Britânica de dois lotes diferentes do mesmo produtor (BIOGRAN®). O resíduo SR consiste em aparas e estilha de pinho que resultam do processo de serração de madeira. RPP é a designação para um resíduo constituído por papel (80-90 %) e plástico, não recicláveis, resultantes de uma linha de separação de resíduos. O CDR é um resíduo resultante do processamento dos resíduos sólidos urbanos em que se separam a maior parte dos inertes (metais, vidro, etc.) obtendo-se um material mais uniforme, com menor teor em cinza e, conseqüentemente, com maior teor energético.

As emissões dos poluentes gasosos dependem fundamentalmente do tipo e características do combustível, pelo que a sua caracterização se torna indispensável. As tabelas a seguir apresentadas listam os resultados das análises imediata (Quadro 3.14) e elementar (Quadro 3.15), para os diferentes carvões e resíduos.

O teor em cinza foi determinado por gravimetria após ignição a 750 °C (ou a 600 °C no caso dos resíduos), segundo o método ASTM D 3174-97; o teor em matéria volátil foi determinado por gravimetria, após pirólise a 900 °C, seguindo a norma NP 3423-97. A humidade foi determinada a 105 °C, com base na norma ASTM 3173-00 e o carbono fixo foi calculado por diferença, de acordo com o método ASTM 3172-89 (reaprovado em 97). O poder calorífico inferior (PCI) foi determinado por combustão em bomba calorimétrica, seguindo o método ASTM D 5865-00. A determinação de C, H e N foi feita directamente em equipamento calibrado LECO CHN 2000, segundo o método ASTM D 5373-93 e, a de S, em equipamento calibrado LECO SC 144DR, seguindo o método ASTM D 4239-00 (ASTM D 5016-98 para S nas cinzas). A repetibilidade interna do laboratório é de 2 % para o carbono, de 1 % para o hidrogénio e azoto e de 5 % para o enxofre. A determinação de Cl é feita por combustão em bomba de oxigénio, medindo por electroforese capilar as soluções resultantes em equipamento calibrado WATERS, seguindo o método ASTM D 2361-95/EPA 6500.

Quadro 3.14– Resultados da análise imediata aos combustíveis.

Combustível	Análise Imediata - % (m/m) bs			PCI (MJ/kg)
	Cinzas	Mat. Volátil	Carbono Fixo*	
<b>Carvão US</b>	7,5	39,3	53,2	29,7
<b>Carvão JW</b>	10,7	19,7	69,7	28,3
<b>Carvão AS</b>	6,2	34,8	58,9	30,4
<b>Carvão CC1</b>	26,3	22,6	51,1	27,1
<b>Carvão CC2</b>	8,3	38,5	53,2	29,7
<b>Resíduo BG1</b>	42,8	49,8	7,4	13,1
<b>Resíduo BG2</b>	45,6	47,8	6,6	11,6
<b>Resíduo SR</b>	1,7	80,6	17,7	18,7
<b>Resíduo RPP</b>	16,7	72,4	10,8	15,5
<b>Resíduo CDR</b>	22,5	68,2	9,3	16,4

bs – resultados em base seca; \* - resultados obtidos por diferença

Quadro 3.15– Resultados da análise elementar aos combustíveis.

Combustível	Análise Elementar - % (m/m) bs					
	C	H	N	S	Cl	O*
Carvão US	74,9	5,1	2,0	2,1	0,05	8,4
Carvão JW	75,0	3,4	1,3	0,5	0,06	9,0
Carvão AS	77,4	6,0	2,2	0,5	0,05	7,6
Carvão CC1	58,7	4,5	1,2	0,6	0,04	8,7
Carvão CC2	76,7	5,7	1,5	0,6	0,04	7,2
Resíduo BG1	34,8	5,0	4,6	0,9	0,27	11,6
Resíduo BG2	30,9	3,8	3,7	0,7	0,07	15,2
Resíduo SR	52,1	5,9	0,2	0,1	0,02	40,0
Resíduo RPP	41,9	6,2	0,8	0,1	0,13	34,2
Resíduo CDR	43,8	7,3	0,9	0,2	0,62	24,6

bs – resultados em base seca; \* - resultados obtidos por diferença

O Ca é um elemento importante que interfere directamente nas emissões de SO<sub>2</sub>, pelo que a sua quantificação no combustível é apresentada no Quadro 3.16. Neste quadro, pode também ser observado o teor em Hg para os diversos carvões e resíduos. O Hg é um metal extremamente volátil pelo que a sua presença nos gases de combustão também foi avaliada. O Hg foi determinado directamente em equipamento calibrado LECO AMA 252, de acordo com o método EPA 7473.

Quadro 3.16– Resultados da análise ao teor de Ca e Hg dos combustíveis.

Combustível	Análise Elementar (bs)									
	US	JW	AS	CC1	CC2	BG1	BG2	SR	RPP	CDR
Ca % (m/m)	0,20	0,23	0,36	1,3	0,81	4,2	5,3	0,07	0,10	4,5
Hg (µg/kg)	81	n.d.	58	162	133	2723	2772	n.d.	56	120

bs – resultados em base seca; nd – valor não determinado

Devido à sua heterogeneidade, o resíduo CDR foi o que demonstrou maiores erros relativos associados às médias dos resultados da análise imediata e elementar. Deste modo, os erros relativos foram para o carbono de 6 %, para o hidrogénio cerca de 1,2 %, para o azoto 3 %, para o enxofre cerca de 21 %, para o cloro 10 %, para o cálcio cerca de 6 % e para o Hg 15 %.

Relativamente aos resultados da análise imediata, os erros relativos encontrados para o resíduo CDR foram de 3 % para a matéria volátil, de 7 % para as cinzas e de 6 % para a humidade. Finalmente, para a média do valor do poder calorífico, foi encontrado um erro relativo de 5 %.

A preparação dos combustíveis consistiu, no caso dos carvões, na secagem, trituração e peneiração, aproveitando a fracção acima dos 500  $\mu\text{m}$  e abaixo dos 4000  $\mu\text{m}$ . O resíduo BG não necessitou de preparação. Cerca de 95 % do material encontra-se entre os 500 e 4500  $\mu\text{m}$  com um teor em humidade próximo dos 5 %. Ao resíduo SR aplicou-se apenas uma operação de peneiração, tendo-se aproveitado a fracção acima dos 200  $\mu\text{m}$ . Foi observado que cerca de 90 % do material passava pelo peneiro de 4000  $\mu\text{m}$ , pelo o tamanho máximo de partícula não foi limitado. O RPP foi submetido a uma operação de trituração, tendo-se utilizado um crivo de 8 mm para impor um tamanho máximo de partícula que permitisse um escoamento satisfatório do resíduo. Separou-se o pó formado por peneiração com um crivo de 200  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, por questões de regularidade de alimentação, optou-se por utilizar o mesmo material densificado. Foi disponibilizado material peletizado, mas com dimensões superiores às permitidas pelo parafuso do alimentador, pelo que se trituraram as peletes utilizando um crivo de 8 mm. A massa volúmica aparente do material foi reduzida de 610 para cerca de 320  $\text{kg}/\text{m}^3$ , valor bastante superior à massa volúmica aparente do material original triturado (78  $\text{kg}/\text{m}^3$ ). O resíduo CDR resultou de um processamento de RSU da cidade de Lisboa, em que materiais inertes como o vidro e metais foram separados (podendo ser utilizados para reciclagem). Posteriormente, o material combustível foi triturado e peletizado em partículas cilíndricas com 13 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro. A composição do CDR consiste, em termos mássicos, numa mistura de 35 % de papel+cartão, 35 % de material orgânico, 15% de plástico, 5 % de têxteis e 10 % de finos.

### 3.5.2 Caracterização do material do leito

O material inerte utilizado como leito consistiu em areia de sílica extraída do rio, lavada e classificada numa gama de granulometria apresentada na Figura 3.20.

O  $d_{50}$  da areia utilizada é 330  $\mu\text{m}$  sendo o  $d_{sv}$  igual a 360  $\mu\text{m}$ . A massa volúmica das partículas desta areia é de 2651  $\text{kg}/\text{m}^3$ , sendo a sua massa volúmica aparente de 1576  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

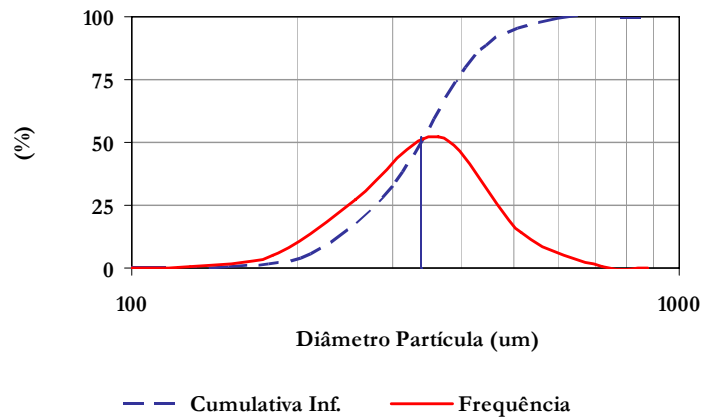


Figura 3.20– Curvas de frequência e cumulativa inferior relativas à distribuição granulométrica da areia utilizada no leito.

A constituição química da areia, dada pelo fornecedor, é apresentada no Quadro 3.17.

Quadro 3.17– Constituição da areia utilizada no leito.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P.R. <sup>(*)</sup>
% (m/m)	99,40	0,34	0,05	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01	0,09

(\*) P.R. – Perdas ao rubro

### 3.5.3 Caracterização do calcário

Em alguns ensaios foi utilizado calcário (CaCO<sub>3</sub>) com uma pureza estimada no intervalo de 90-95 %, determinada através de ensaios de termogravimetria (TGA), em que se registaram perdas de massa entre 44,5-45,0 %. A massa volúmica das partículas de calcário utilizado é de 2743 kg/m<sup>3</sup>, sendo a massa volúmica aparente de 1536 kg/m<sup>3</sup>. A gama de granulometria utilizada foi de 125-500 μm. O calcário foi alimentado continuamente juntamente com o combustível, numa mistura pré-definida nos ensaios em que se pretendeu estudar a retenção do SO<sub>2</sub>.

### 3.5.4 Características de fluidização do leito

A velocidade mínima de fluidização foi determinada experimentalmente (de acordo com o proposto por Kuni & Levenspiel [1991]) a 20 °C seguindo a perda de carga no leito com a variação da velocidade do ar primário, tendo-se obtido um valor de 0,12 m/s. Esta variação está representada na Figura 3.21.

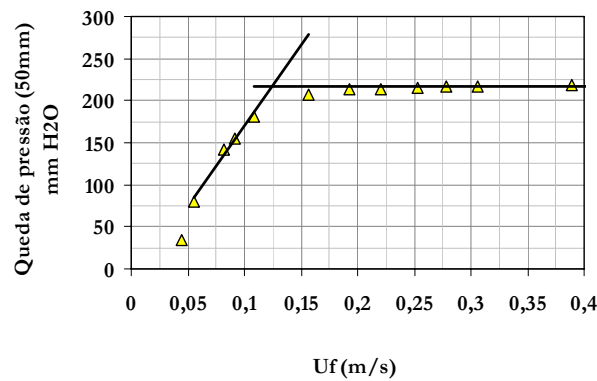


Figura 3.21– Variação da queda de pressão no leito com a velocidade de fluidização.

A velocidade mínima de fluidização teórica, calculada (para 20 °C) com base na equação 3.10, válida para números de Re baixos, foi de 0,11 m/s.

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g \varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2}{150 \mu (1 - \varepsilon_{mf})}, \text{ com } Re_p < 20 \quad (\text{Eq 3.10})$$

Os valores experimental e teórico diferem em menos de 10 %, pelo que a velocidade mínima de fluidização a 850 °C (condição de temperatura do leito máxima utilizada) foi estimada pela equação 3.10. Deste modo, obteve-se um valor de  $U_{mf} = 0,05$  m/s.

Os valores da porosidade do leito ( $\varepsilon_{mf} = 0,45$ ) para condições de fluidização mínima e do factor de esfericidade ( $\phi_s = 0,75$ ) das partículas foram retirados da literatura [Kuni & Levenspiel, 1991].

A velocidade de fluidização utilizada foi cerca de 1,0 m/s, ou seja aproximadamente 20 vezes a velocidade mínima de fluidização. Nestas condições teve de ser garantido que as partículas do leito não seriam arrastadas e calculou-se a velocidade terminal das partículas, tomando o valor médio do diâmetro das mesmas e seguindo o método proposto por Kuni & Levenspiel [1991], tendo sido obtido o valor de  $U_t = 2,1$  m/s. Assim, operou-se o reactor a cerca de metade da velocidade terminal das partículas, não se verificando arraste significativo de material inerte do leito, garantindo que o regime de operação é ainda de leito borbulhante.

## CAPITULO 4

### 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1 VELOCIDADE DE VOLATILIZAÇÃO

##### 4.1.1 Repetibilidade dos resultados

O estudo da repetibilidade do valor da velocidade de volatilização foi efectuado com a amostra de resíduo BG1, através de cinco réplicas, cujos resultados se apresentam no Quadro 4.1. O sinal negativo significa que se trata de uma perda de massa.

*Quadro 4.1 – Repetibilidade da medição da velocidade de volatilização do resíduo BG1, para as três temperaturas estudadas.*

Velocidade de perda de massa dada pelo declive da curva $[d(m/m_0)/dt]$ (g/g.min)			
Material:	BG1: 2000 < dp < 4000 $\mu$ m		
	Temperatura de volatilização		
Réplicas:	600 °C	700 °C	800 °C
1	-1,04	-1,26	-1,57
2	-1,12	-1,22	-1,40
3	-0,91	-1,15	-1,63
4	-1,04	-1,24	-1,60
5	-0,99	-1,27	-1,22
<b>Média</b>	1,01	1,23	1,48
<b>Desv. Padrão</b>	0,08	0,05	0,17
<b>Repetibilidade (*)</b>	0,09	0,06	0,22
<b>% Repetibilidade</b>	9 %	5 %	15 %

(\*) – Calculado para um intervalo de confiança de 95 % com  $t=2,78$ .

A repetibilidade foi calculada, neste estudo, com base na média e no desvio padrão de um conjunto de cinco réplicas, para um intervalo de confiança de 95 % e um  $t$  de *Student* = 2,78. O seu valor variou entre os 5 % (a 700 °C) e os 15 % (a 800 °C), tendo-se usado o maior valor para comparação de resultados.



Cada valor determinado para a velocidade de volatilização, de cada um dos materiais testados, constitui uma média de, pelo menos, três réplicas e os resultados são apresentados no ponto seguinte.

#### 4.1.2 Determinação das velocidades de volatilização

O teor em matéria volátil e a velocidade de volatilização poderão ditar a fracção de combustível que queima no leito e a fracção de combustível que queima na zona livre acima do leito. Nos estudos efectuados neste trabalho, verificou-se uma dependência significativa da velocidade de volatilização com a temperatura e com o teor em matéria volátil no combustível. A Figura 4.1 mostra que, se a temperatura for incrementada na gama de 600 a 800 °C, a velocidade de volatilização tende a aumentar, independentemente do tipo de combustível. Por outro lado, a taxa de volatilização depende do tipo de combustível. Esta dependência deverá estar directamente relacionada com o teor em matéria volátil do combustível, uma vez que a dependência observada é linear.

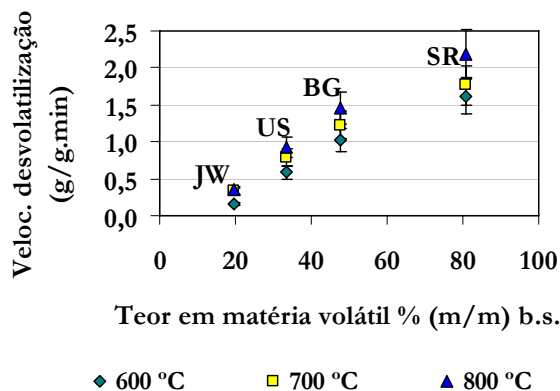


Figura 4.1 – Velocidade de volatilização para quatro combustíveis diferentes, em função do teor em matéria volátil (base seca), para três temperaturas distintas.

Os resíduos estudados, por terem um teor em matéria volátil superior ao teor dos carvões utilizados e, conseqüentemente, apresentarem taxas de volatilização superiores, possivelmente tenderão a desenvolver uma combustão mais intensa na zona livre acima do leito.

Foi também estudada a influência do tamanho de partícula na velocidade de volatilização, para duas gamas de tamanhos, entre 500-1000  $\mu\text{m}$  e 2000-4000  $\mu\text{m}$  respectivamente, não tendo sido verificada nenhuma dependência relevante (Figura 4.2).

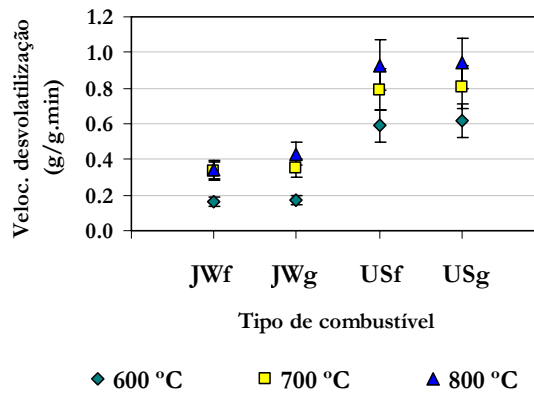


Figura 4.2 – Influência do tamanho de partícula na velocidade de volatilização, para três temperaturas diferentes ( $f = 500-1000 \mu\text{m}$  e  $g = 2000-4000 \mu\text{m}$ ).

## 4.2 ESTUDO DA REACTIVIDADE

### 4.2.1 Repetibilidade dos resultados

O estudo da repetibilidade do valor da reactividade foi efectuado com a amostra de carbonizado, preparado a partir do carvão JW a 800 °C. Foram realizadas cinco réplicas e os resultados são apresentados, no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Repetibilidade da medição da reactividade do carbonizado do carvão JW, preparado a 800 °C, com o  $O_2$ , para três temperaturas compreendidas entre a gama estudada.

<b>Rt, máx. Unidades: (g/g.h)</b>			
<b>Material:</b>		<b>CbJW_800</b>	
<b>Temperatura de reacção com o <math>O_2</math></b>			
<b>Réplicas:</b>	<b>450 °C</b>	<b>650 °C</b>	<b>900 °C</b>
<b>1</b>	0,47	66,8	154,3
<b>2</b>	0,49	69,4	133,5
<b>3</b>	0,51	59,2	135,5
<b>4</b>	0,54	67,6	135,4
<b>5</b>	0,54	69,5	152,8
<b>Média</b>	0,51	66,5	142,3
<b>Desv. Padrão</b>	0,03	4,2	10,3
<b>Repetibilidade (*)</b>	0,04	5,2	12,8
<b>% Repetibilidade</b>	8 %	8 %	9 %

(\*) – Calculada para um intervalo de confiança de 95 % com  $t=2,78$ .

Neste estudo a repetibilidade foi também calculada com base na média e no desvio padrão de um conjunto de cinco réplicas, para um intervalo de confiança de 95 % e um  $t$  de *Student* = 2,78. A repetibilidade representa uma ordem de grandeza nunca superior a 10 % do valor da média, em toda a gama de temperaturas. Deste modo, pode ser assumido que desvios no valor da reactividade superiores àquela grandeza representarão resultados significativamente diferentes.

Cada valor determinado para a reactividade de cada um dos materiais testados constitui uma média de duplicados e os resultados são apresentados no ponto seguinte. Sempre que a diferença entre os valores do conjunto de duplicados divergiu mais do que a repetibilidade calculada os ensaios foram repetidos.

Este estudo teve como objectivo determinar as energias de activação e os factores pré-exponenciais da equação de Arrhenius referentes à combustão dos materiais estudados. Assim, foram calculados os seus valores de repetibilidade, os quais são apresentados no Quadro 4.3 para o carvão JW.

Quadro 4.3 – Repetibilidade da medição da energia de activação e do factor pré-exponencial, da reacção do carbonizado do carvão JW, preparado a 800 °C, com o O<sub>2</sub>.

<b>Energia de activação (Ea) e factor pré-exponencial (k<sub>0</sub>)</b>		
<b>Material:</b>	<b>CbJW_800</b>	
	<b>Reacção com o O<sub>2</sub></b>	
<b>Réplicas:</b>	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>K<sub>0</sub> (g/g.h)</b>
<b>1</b>	147	5,0E+09
<b>2</b>	145	4,8E+09
<b>3</b>	134	2,4E+09
<b>4</b>	136	3,2E+09
<b>5</b>	129	2,1E+09
<b>Média</b>	138	3,5E+09
<b>Desv. Padrão</b>	8	1,3E+09
<b>Repetibilidade (*)</b>	10	1,6E+09
<b>% Repetibilidade</b>	7 %	47 %

(\*) – Calculada para um intervalo de confiança de 95 % com  $t=2,78$ .

A repetibilidade associada à determinação experimental da energia de activação e do factor pré-exponencial representa, face aos seus valores médios, cerca de 7 e 47 % respectivamente. Deste modo, foi assumido que valores daquelas grandezas divergentes em mais de 10 e 50 %,

quando comparados, representam resultados significativamente diferentes para a energia de activação e para o factor pré-exponencial respectivamente.

Uma vez que foram utilizados dois sistemas experimentais diferentes para a análise das reactividades, isto é o sistema Stesys e o TGA7, foram comparados os valores obtidos usando o carbonizado do carvão JW, preparado a 800 °C. Os resultados são apresentados na Figura 4.3. Os valores da reactividade obtidos no equipamento Setsys encontram-se dentro do intervalo de confiança associado à repetibilidade obtida no TGA7, pelo que se permite concluir que os dois aparelhos, operados nas condições utilizadas neste estudo e para uma mesma amostra, apresentam resultados semelhantes com uma repetibilidade de 10 %.

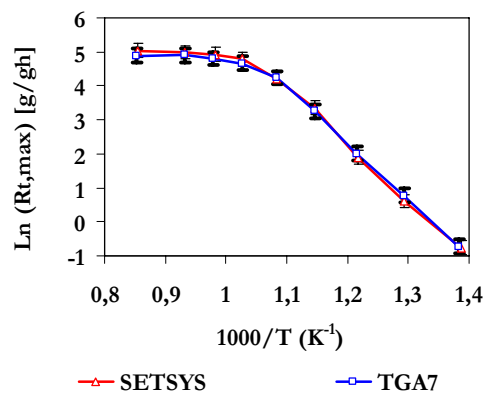


Figura 4.3 – Comparação da reactividade do carbonizado, preparado a 800 °C a partir do carvão JW, obtida por dois analisadores diferentes.

#### 4.2.2 Determinação das reactividades dos carbonizados

A temperatura de preparação dos carbonizados influencia o valor de reactividade dos mesmos, em condições de reacção controladas pela cinética química. Na Figura 4.4 são apresentados os resultados da reactividade, obtidos com os carbonizados preparados a partir do carvão JW a 700, 800 e 900 °C. Como se pode observar na zona de baixas temperaturas, em que a velocidade global da oxidação é controlada pela reacção química (temperaturas inferiores a 600 °C, no caso dos carbonizados do carvão JW), a reactividade diminui com o incremento da temperatura de preparação do carbonizado.

Na gama de temperaturas entre os 600 e os 725 °C começam a manifestar-se limitações difusionais internas, que se identificam pela mudança de declive da curva de reactividade dos carbonizados. Para temperaturas superiores a 725 °C a reactividade passa a ser controlada pelos fenómenos difusionais externos às partículas de carbonizado e a velocidade global de reacção deixa de aumentar com a temperatura (declive nulo no gráfico da Figura 4.4). Para os outros combustíveis obtiveram-se o mesmo tipo de resultados.

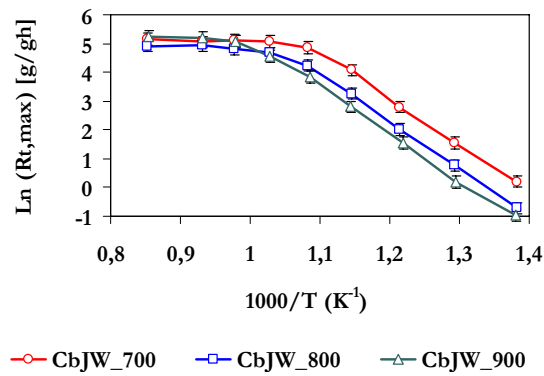


Figura 4.4 – Reactividade de carbonizados preparados a várias temperaturas a partir do carvão JW.

A reactividade, além de depender da temperatura de preparação dos carbonizados, varia também com a qualidade do próprio material de origem, como se pode verificar na Figura 4.5. Os carbonizados preparados a partir dos resíduos demonstraram possuir valores de reactividade superiores aos dos carvões, antes de começarem a ocorrer limitações difusionais externas às partículas.

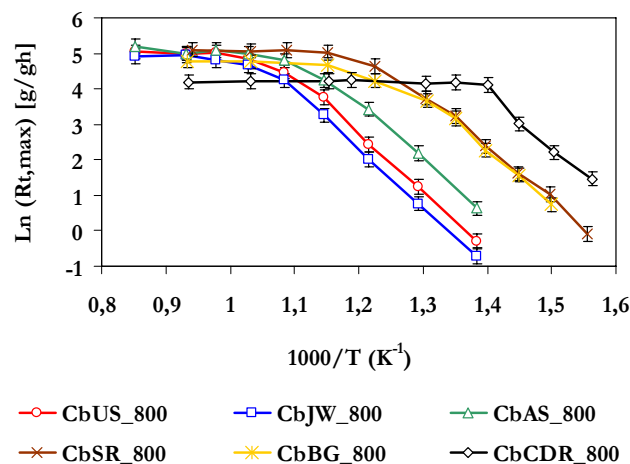


Figura 4.5 – Comparação da reactividade de carbonizados preparados à temperatura de 800 °C, a partir dos vários carvões e resíduos.

Durante a combustão em leito fluidizado será legítimo considerar que as limitações difusionais externas às partículas ocorrem a temperaturas superiores relativamente a ensaios realizados em TGA, devido ao maior contacto das partículas de carbonizado com a fase gasosa, proporcionado pelo vigoroso agitar do leito. Assim, o carbonizado dos resíduos além de ser produzido em menores quantidades, uma vez que os teores em matéria volátil são maiores em relação ao carvão, consumir-se-á a uma velocidade maior relativamente ao carbonizado dos carvões. Deste modo, a concentração de equilíbrio de carbonizado no leito

poderá ainda ser menor durante a combustão de fracções sucessivamente maiores de resíduos no combustível.

Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos neste estudo de reactividades são apresentados no Quadro 4.4. Pode ser verificado que foram obtidos valores razoáveis de coeficientes de linearidade para os diferentes carbonizados, independentemente do tipo de equipamento e de material combustível.

Não foram observados valores de energia de activação significativamente diferentes para os diferentes tipos de carbonizado, tendo em conta a repetibilidade obtida de 10 %. Por outro lado, os valores para o factor pré-exponencial, cujo valor combina a reactividade intrínseca e a área superficial interna activa das partículas, permitem demonstrar mais uma vez que os resíduos produzem carbonizados mais reactivos do que os carvões, mesmo para uma repetibilidade de cerca de 50 % do seu valor.

*Quadro 4.4 – Parâmetros cinéticos dos resultados experimentais de determinação da reactividade dos diferentes carbonizados.*

<b>Carbonizado</b>	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>k<sub>0</sub> (g/gh)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Equipamento</b>
<b>CbBG_800</b>	142 ± 14	5,0 ± 2,5 E+10	0,9966	SETSYS
<b>CbSR_800</b>	130 ± 13	3,8 ± 1,9 E+10	0,9945	SETSYS
<b>CbCDR_800</b>	133 ± 13	2,9 ± 1,5 E+11	0,9825	SETSYS
<b>CbUS_700</b>	134 ± 13	6,7 ± 3,4 E+09	0,9977	TGA7
<b>CbUS_800</b>	140 ± 14	9,4 ± 4,7 E+09	0,9984	TGA7
<b>CbUS_900</b>	134 ± 13	1,5 ± 0,8 E+09	0,9922	TGA7
<b>CbJW_700</b>	135 ± 14	6,5 ± 3,2 E+09	0,9978	TGA7
<b>CbJW_800</b>	138 ± 14	3,5 ± 1,8 E+09	0,9994	TGA7
<b>CbJW_800</b>	141 ± 14	4,8 ± 2,4 E+09	0,9948	SETSYS
<b>CbJW_900</b>	128 ± 13	1,5 ± 0,8 E+09	0,9959	TGA7
<b>CbAS_700</b>	136 ± 14	1,0 ± 0,5 E+10	0,9988	TGA7
<b>CbAS_800</b>	138 ± 14	9,2 ± 4,6 E+09	0,9994	TGA7
<b>CbAS_900</b>	135 ± 14	7,5 ± 3,8 E+09	0,9985	TGA7

Além disso, os valores calculados para a energia de activação e para o factor pré-exponencial estão em concordância com os valores obtidos por outros autores (veja-se secção 2.3.3).

O facto dos carbonizados dos resíduos demonstrarem um valor de reactividade mais elevado do que o dos carvões, explica-se, em parte, pela maior área superficial que os primeiros desenvolvem durante o processo de volatilização. Na Figura 4.6 é apresentada a relação entre o valor da reactividade e a área superficial desenvolvida por cada carbonizado.

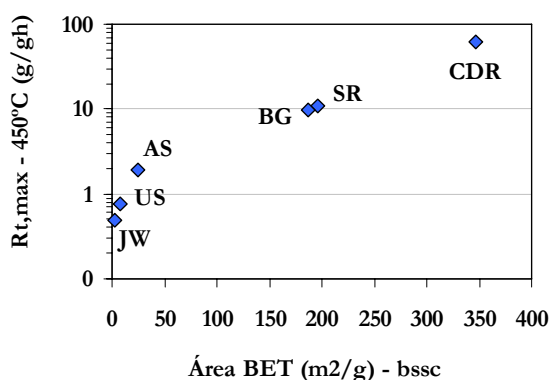


Figura 4.6 – Valor da reactividade dos diferentes carbonizados, preparados à temperatura de 800 °C a partir dos vários carvões e resíduos, em função da área de BET.

Outra relação de dependência da reactividade é manifestada em relação à razão atómica H/C dos carbonizados. Na Figura 4.7 pode ser verificado que, quanto maior for a razão H/C no carbonizado, maior tendência este terá para exibir valores relativamente mais elevados de reactividade.

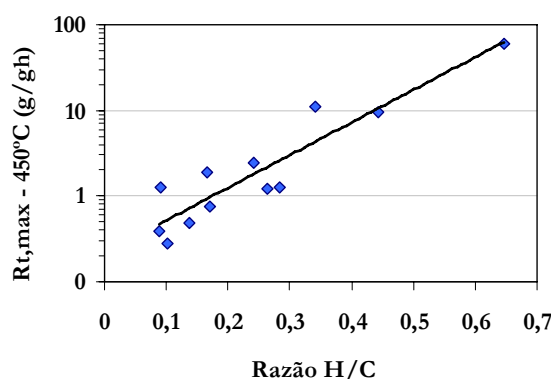


Figura 4.7 – Valor da reactividade dos diferentes carbonizados, preparados à temperatura de 800 °C a partir dos vários carvões e resíduos, em função da razão atómica H/C.

A presença de átomos de hidrogénio poderá constituir locais de oxidação preferencial, ou fomentar o desenvolvimento de centros activos para a reacção com o O<sub>2</sub>. Por outro lado, a presença de maior quantidade de matéria mineral poderá também justificar, em parte, a maior reactividade demonstrada pelos resíduos, uma vez que poderá catalisar a reacção de oxidação. No entanto, esta última hipótese terá um papel menor porque o resíduo SR, cujo teor em cinzas é mínimo, apresenta um valor de reactividade muito próximo do resíduo BG, o qual possui um elevado teor em matéria mineral.

### 4.3 DESTINO DO N-COMBUSTÍVEL DURANTE A VOLATILIZAÇÃO

#### 4.3.1 Repetibilidade dos resultados

Foi efectuado o estudo da repetibilidade do valor da fracção do azoto do combustível que se liberta como HCN e como NH<sub>3</sub>, durante a volatilização, com uma amostra de carvão CC1. Foram realizadas sete réplicas para cada determinação e os resultados são apresentados, nos Quadros 4.5 para o HCN e 4.6 para o NH<sub>3</sub>.

*Quadro 4.5 – Repetibilidade da medição da fracção do N-combustível se liberta como HCN, durante a volatilização do carvão CC1.*

<b>Fracção N-HCN/N-Combustível</b>			
<b>Material:</b>	<b>Carvão CC1</b>		
	<b>Temperatura de volatilização</b>		
<b>Réplicas:</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>	<b>900 °C</b>
<b>1</b>	0,16	0,18	0,21
<b>2</b>	0,15	0,16	0,21
<b>3</b>	0,16	0,18	0,19
<b>4</b>	0,15	0,17	0,19
<b>5</b>	0,16	0,18	0,19
<b>6</b>	0,14	0,17	0,19
<b>7</b>	0,14	0,16	0,21
<b>Média</b>	0,1509	0,1713	0,1992
<b>Desv. Padrão</b>	0,0098	0,0088	0,0122
<b>Repetibilidade (*)</b>	0,0091	0,0082	0,0113
<b>% Repetibilidade</b>	6 %	5 %	6 %

(\*) – Calculada para um intervalo de confiança de 95 % com t=2,45.



Quadro 4.6 – Repetibilidade da medição da fracção do N-combustível que se liberta como  $NH_3$ , durante a volatilização do carvão CC1.

<b>Fracção N-NH<sub>3</sub>/N-Combustível</b>			
<b>Material:</b>	<b>Carvão CC1</b>		
	<b>Temperatura de volatilização</b>		
<b>Réplicas:</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>	<b>900 °C</b>
<b>1</b>	0,30	0,14	0,03
<b>2</b>	0,30	0,18	0,03
<b>3</b>	0,30	0,16	0,03
<b>4</b>	0,28	0,15	0,03
<b>5</b>	0,29	0,17	0,03
<b>6</b>	0,31	0,15	0,03
<b>7</b>	0,29	0,17	0,03
<b>Média</b>	0,2931	0,1589	0,0292
<b>Desv. Padrão</b>	0,0111	0,0115	0,0025
<b>Repetibilidade (*)</b>	0,0103	0,0106	0,0023
<b>% Repetibilidade</b>	4 %	7 %	8 %

(\*) – Calculada para um intervalo de confiança de 95 % com  $t=2,45$ .

Nestes estudos, a repetibilidade foi calculada com base na média e no desvio padrão de cada conjunto de réplicas, para um intervalo de confiança de 95 % e um  $t$  de *Student* = 2,45. O seu valor variou entre os 5 e os 6 % para o HCN e entre 4 e 8 % para o  $NH_3$ . Deste modo, utilizou-se um valor de 10 % para a repetibilidade, para a comparação de resultados.

### 4.3.2 Diferenças entre os carvões e os resíduos

Durante os estudos de volatilização dos carvões e resíduos utilizados neste trabalho, verificou-se uma clara dependência da distribuição do azoto, entre a fase gasosa e a fase sólida, com o teor em matéria volátil do combustível. Um teor mais elevado em matéria volátil favorece a libertação de espécies azotadas, ficando retidas menores quantidades de azoto no carbonizado, como se pode verificar na Figura 4.8.

Existe uma grande diferença entre o comportamento dos carvões e o dos resíduos, durante a fase de volatilização, em que os primeiros retêm no leito maiores quantidades relativas de

azoto com o carbonizado e os resíduos libertam o azoto preferencialmente para a zona livre acima do leito, na fase gasosa.

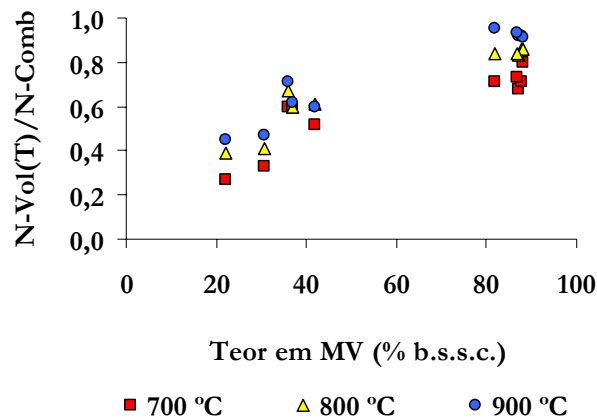


Figura 4.8 – Fracção do N-combustível que se liberta para a fase gasosa, em função do teor de matéria volátil, para três temperaturas de carbonização (700, 800 e 900 °C).

Outra diferença significativa entre os carvões e os resíduos estudados pode ser verificada nas Figuras 4.9 e 4.10. O aumento da temperatura durante a volatilização não parece influenciar significativamente a razão N/C no carbonizado dos carvões. No entanto, no caso dos resíduos existe um claro empobrecimento em azoto dos carbonizados, com o aumento da temperatura de carbonização. Este facto pode ser explicado pela ligação mais estável do azoto à matriz carbonosa no caso dos carvões, em anéis piridínicos de seis membros, ou pirrólicos de cinco membros, enquanto que no caso dos resíduos o azoto se encontra ligado em estruturas menos estáveis, tipo aminas, ou na forma de iões amónio (no caso das lamas), que se decompõem mais facilmente com a subida da temperatura.

Um facto interessante é que todos os carbonizados estudados apresentam um empobrecimento em azoto relativamente aos materiais originais, excepto no caso do carbonizado preparado a partir do carvão JW. O relativo baixo teor em matéria volátil deste carvão e o tipo de ligações mais estáveis, poderão contribuir para uma maior retenção do azoto no carbonizado. No entanto, no caso dos resíduos, em que os compostos azotados são termicamente mais instáveis, um teor em carbono fixo superior poderá levar a uma menor razão N/C no carbonizado, isto porque a percentagem de carbono no carbonizado aumenta, como se pode verificar no caso do resíduo SR na Figura 4.10.

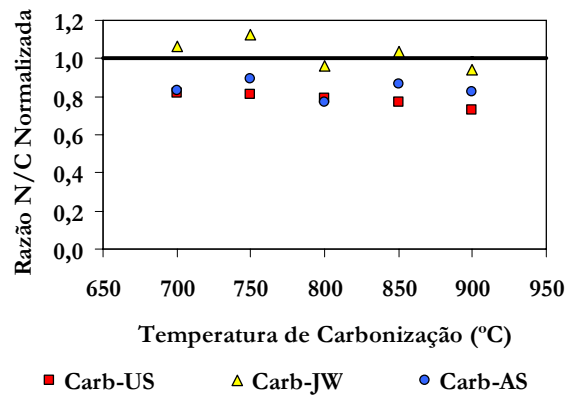


Figura 4.9 – Razão N/C dos carbonizados dos carvões US, JW e AS, normalizada com a razão N/C do carvão original, em função da temperatura de carbonização.

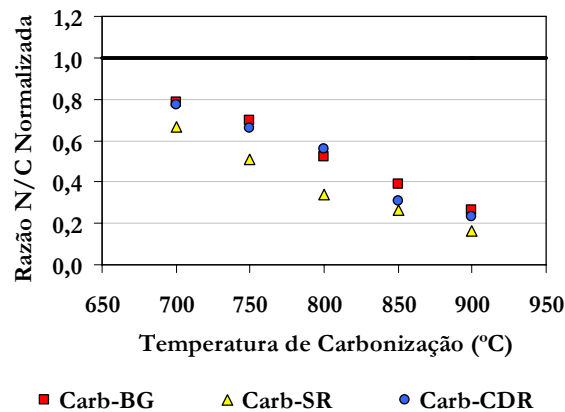


Figura 4.10 – Razão N/C dos carbonizados dos resíduos BG1, SR e CDR, normalizada com a razão N/C do resíduo original, em função da temperatura de carbonização.

Os resultados obtidos indiciam que, para as condições de temperatura e para os materiais testados, existe uma libertação acentuada de espécies ricas em azoto e pobres em carbono, i.e.  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCN}$ , durante a volatilização e que a velocidade de libertação de azoto é superior à taxa global de libertação dos voláteis. A seguir apresentam-se os resultados das medições de  $\text{NH}_3$  e de  $\text{HCN}$  nos gases produzidos pela volatilização dos materiais estudados.

### 4.3.3 Volatilização do carvão US e do resíduo BG1

A quantidade de N-combustível libertado com os voláteis durante a volatilização do carvão US e do resíduo BG1, no intervalo de temperatura estudado (700-900 °C), aumenta com o incremento da temperatura, sendo a fracção de N-volátil total sempre superior no caso do BG1 (Figura 4.11). Para temperaturas superiores a 800 °C, mais de 80 % do N-combustível do BG1 passa para a fase gasosa. A fracção de N-combustível libertada pelo BG1, como  $\text{NH}_3$  e

HCN, parece ser maior a temperaturas mais baixas (700°C) relativamente ao carvão US. No entanto, com o aumento da temperatura até 900 °C, a quantidade de azoto libertado como NH<sub>3</sub> e HCN parece diminuir no caso do BG1 (à custa do NH<sub>3</sub> – Figura 4.12), mas não varia significativamente no caso do carvão US. Àquela temperatura não se verifica uma diferença significativa na quantidade de N-combustível libertada, como NH<sub>3</sub> e HCN, pelos dois combustíveis.

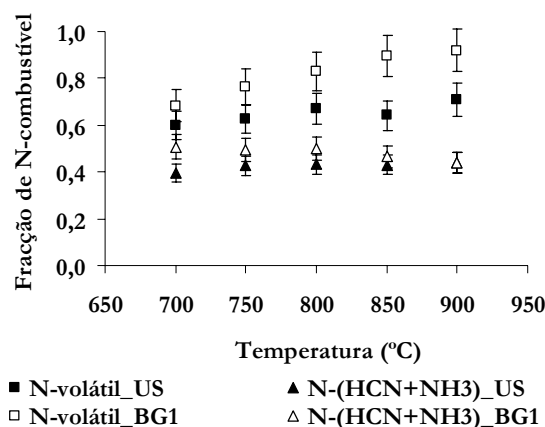


Figura 4.11 – Fração de N-combustível libertada como N-volátil total e como N-(HCN+NH<sub>3</sub>), durante a volatilização do carvão US e do resíduo BG1 em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), em função da temperatura.

É interessante também observar que a diferença entre a quantidade relativa de N-volátil total e a quantidade de azoto identificada como NH<sub>3</sub> mais HCN, aumenta com o incremento da temperatura, sendo este fenómeno mais acentuado no caso do BG1. Isto poderá querer dizer que, com o aumento da temperatura, uma quantidade sucessivamente maior de N-combustível é reduzida e libertada como N<sub>2</sub>.

Como se pode verificar na Figura 4.12, a fracção de azoto libertada como HCN pelo carvão US é de cerca de 40 % do N-combustível, sendo superior à fracção libertada pelo BG1 em todo o intervalo de temperatura estudado. Por outro lado, a fracção de azoto libertada como NH<sub>3</sub>, pelo carvão US, é muito baixa (< 3 %), enquanto que no caso do resíduo BG1, cerca de 30 % do N-combustível é libertado como NH<sub>3</sub> a 700°C, embora este valor decresça até cerca de 15 % a 900 °C.

Ao contrário do que acontece na volatilização do carvão US, a temperatura de volatilização condiciona significativamente a razão NH<sub>3</sub>/HCN libertada pelo resíduo BG1. Com o aumento da temperatura, a produção de NH<sub>3</sub> diminui e a produção de HCN aumenta. Para temperaturas

superiores a 800 °C o HCN passa a ser dominante em relação ao NH<sub>3</sub>. A quantidade total de N-volátil aumenta com a temperatura, enquanto que a quantidade de N-(HCN+NH<sub>3</sub>) diminui. Possivelmente a presença de óxidos de ferro em grandes quantidades na Lama (quase 2 % m/m [Lopes, 2002]) catalisa a decomposição do NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O a temperaturas mais elevadas [Li e Nelson, 1996].

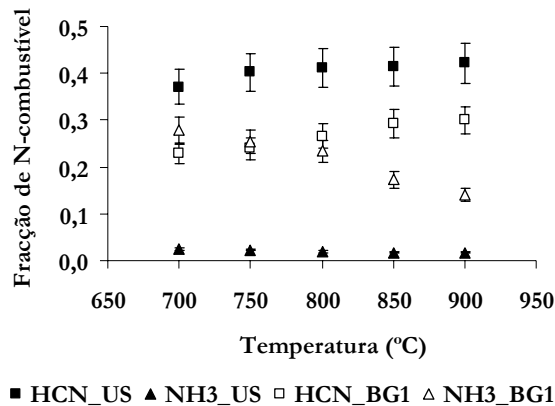


Figura 4.12 – Fracção de N-combustível libertada como HCN e NH<sub>3</sub>, durante a volatilização do carvão US e do resíduo BG1 em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), em função da temperatura.

#### 4.3.4 Volatilização do carvão CC2 e do resíduo BG2

Os resultados obtidos durante a volatilização da lama BG2 são idênticos aos registados anteriormente para a lama BG1 e podem ser observados na Figura 4.13. Comparando estes resultados com os obtidos com o carvão CC2, mais uma vez se comprova que o resíduo produz maior quantidade relativa de N-volátil e que esta quantidade parece aumentar com o incremento da temperatura. Por outro lado, enquanto que para o resíduo BG2, o aumento da quantidade de N-volátil com a temperatura parece ser devido à libertação de maiores quantidades de N<sub>2</sub>, uma vez que o N-(HCN+NH<sub>3</sub>) diminui com a temperatura, no caso do carvão CC2, aquele aumento parece ficar a dever-se à maior libertação de HCN (veja-se a Figura 4.14).

Embora os combustíveis sejam bastante diferentes, o valor da fracção de azoto libertado como HCN é bastante semelhante nos dois casos, tal como a sua variação com a da temperatura (Figura 4.14).

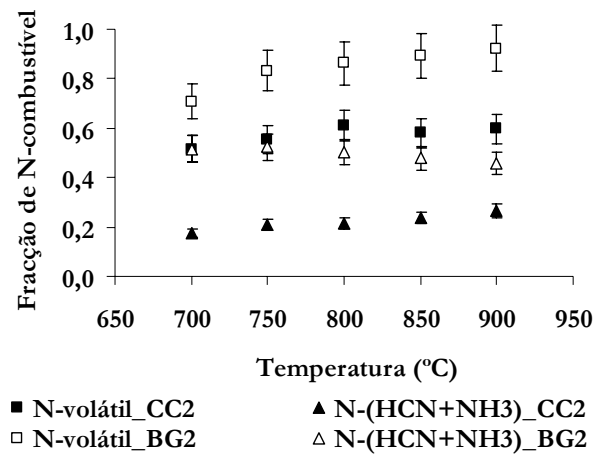


Figura 4.13 – Fracção de N-combustível libertada como N-volátil total e N-(HCN+NH<sub>3</sub>), durante a volatilização do carvão CC2 e do resíduo BG2 em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), em função da temperatura.

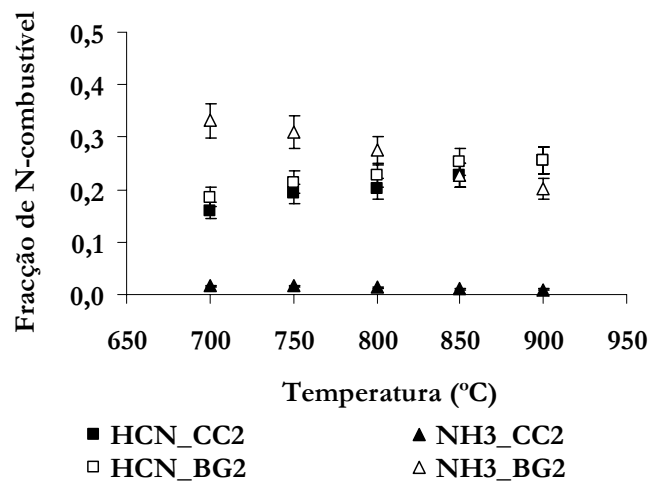


Figura 4.14 – Fracção de N-combustível libertada como HCN e NH<sub>3</sub>, durante a volatilização do carvão CC2 e do resíduo BG2 em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), em função da temperatura.

Já em relação à libertação de NH<sub>3</sub>, o comportamento apresentado pelos dois combustíveis é bastante divergente. O resíduo BG2 liberta cerca de 33 % do N-combustível como NH<sub>3</sub> a 700 °C, decrescendo este valor para cerca de 20 % a 900 °C, enquanto que o carvão liberta apenas quantidades vestigiais para a gama de temperaturas estudada. Por outro lado, para temperaturas inferiores a 850 °C, a volatilização da lama produz mais NH<sub>3</sub> do que HCN, mas para temperaturas superiores, parece que o HCN prevalece sobre o NH<sub>3</sub>.

### 4.3.5 Volatilização do carvão JW e do resíduo SR

No caso do carvão JW e do resíduo SR, como se pode verificar na Figura 4.15, a o valor da fracção de N-volátil aumenta com o incremento da temperatura para ambos os combustíveis e, também neste caso, aquele valor é claramente superior para o resíduo, ultrapassando os 80 % para temperaturas superiores a 800 °C. Relativamente à quantidade de azoto libertada como HCN e NH<sub>3</sub>, a 700 °C, o carvão parece apresentar um valor superior, embora a diferença não seja significativa. No entanto, com o incremento da temperatura, o resíduo SR liberta quantidades sucessivamente maiores daquelas espécies, principalmente como HCN (Figura 4.16) relativamente ao carvão JW, cujo valor também aumenta no intervalo de temperaturas estudado.

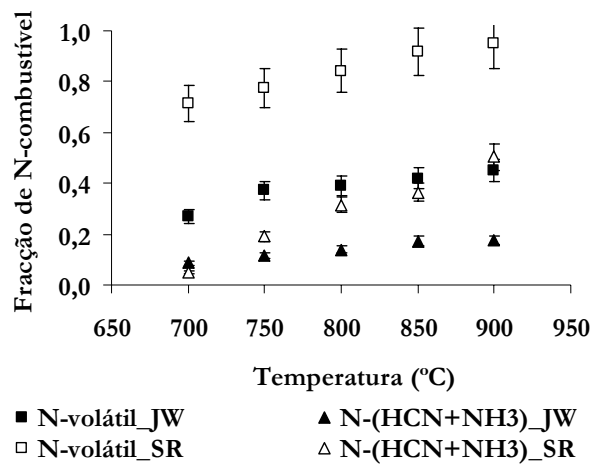


Figura 4.15 – Fracção de N-combustível libertada como N-volátil total e N-(HCN+NH<sub>3</sub>), durante a volatilização do carvão JW e do resíduo SR em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), em função da temperatura.

Com o carvão JW, a diferença entre a quantidade relativa de azoto total libertado com os voláteis e a quantidade libertada como NH<sub>3</sub> e HCN, não varia significativamente com a temperatura. Pelo contrário, aquela dependência é clara no caso do resíduo SR, diminuindo o seu valor com o incremento da temperatura. A temperaturas mais levadas, o azoto presente no resíduo SR liberta-se preferencialmente como HCN (40-50 % a 900 °C), como se pode observar na Figura 4.16. Estranhamente, com o resíduo SR a fracção de azoto libertada como NH<sub>3</sub> é muito baixa e até inferior à libertada pelo carvão JW. Para o carvão JW, o NH<sub>3</sub> libertado não ultrapassa os 5 % do N-combustível, não variando este valor significativamente com a temperatura, enquanto que a fracção de HCN aumenta com a temperatura, não ultrapassando os 15 % a 900 °C.

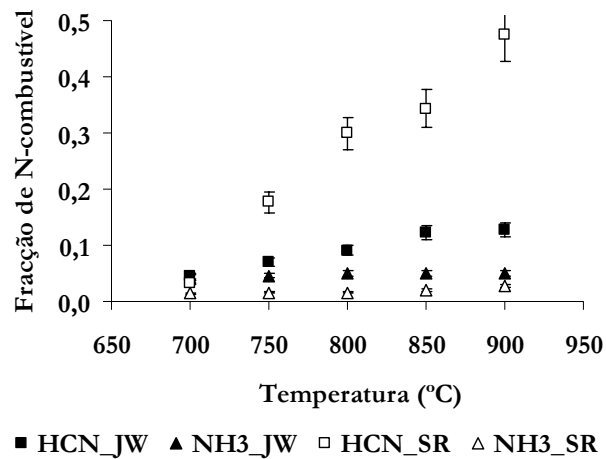


Figura 4.16 – Fração de N-combustível libertada como HCN e  $\text{NH}_3$ , durante a volatilização do carvão JW e do resíduo SR em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), em função da temperatura.

#### 4.3.6 Volatilização do carvão CC1 e do resíduo CDR

O valor da fracção do azoto do carvão CC1 e do resíduo SR, que se liberta na fase gasosa, aumenta com o incremento da temperatura. O resíduo apresenta aproximadamente o dobro daquele valor relativamente ao carvão, em toda a gama de temperatura estudada (Figura 4.17). Com o aumento da temperatura cresce também a diferença entre a quantidade relativa de azoto libertado, como HCN e  $\text{NH}_3$ , e a quantidade de azoto volátil total, para ambos os combustíveis, sendo maior para o CDR, uma vez que a quantidade libertada de N-(HCN+ $\text{NH}_3$ ) diminui com a temperatura. Estes resultados parecem sugerir que maiores quantidades relativas de N-combustível se libertam como  $\text{N}_2$ , com o incremento da temperatura.

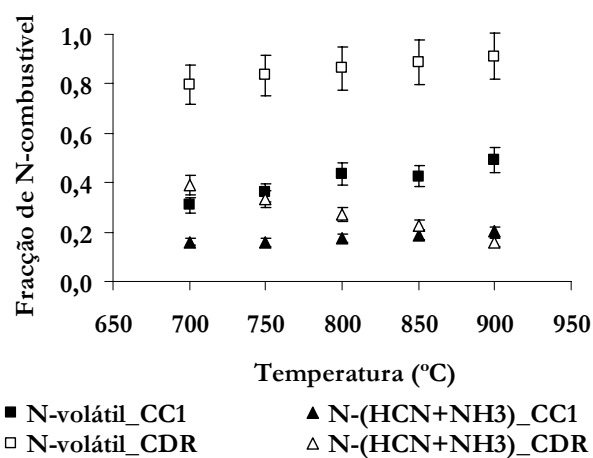


Figura 4.17 – Fração de N-combustível libertada como N-volátil total e N-(HCN+ $\text{NH}_3$ ) durante a volatilização do carvão CC1 e do resíduo CDR em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), em função da temperatura.



Durante a volatilização do carvão CC1, aumentando a temperatura de 700 para 900 °C, liberta-se uma quantidade crescente de azoto sob a forma de HCN, de 15 % para 20 % do N-Combustível, formando-se apenas quantidades vestigiais de NH<sub>3</sub> (< 1 % de conversão N-combustível), como se observa na Figura 4.18.

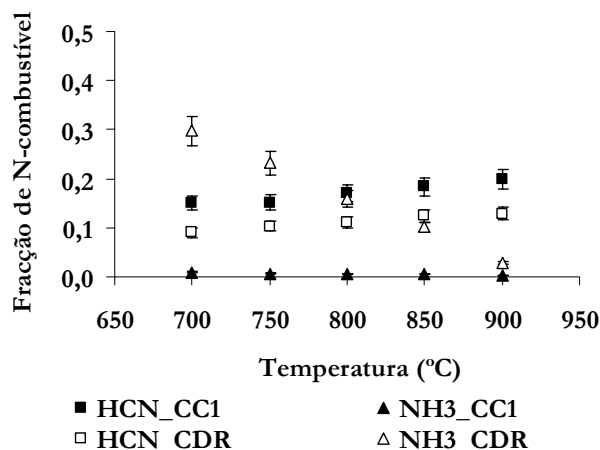


Figura 4.18 – Fração de N-combustível libertada como HCN e NH<sub>3</sub>, durante a volatilização do carvão CC1 e do resíduo CDR em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), em função da temperatura.

Verificou-se ainda que o CDR apresenta conversões inferiores em HCN relativamente ao carvão, embora o seu valor também aumente com a temperatura, de 9 para 13 % do N-combustível. Por outro lado, a conversão a NH<sub>3</sub> diminuiu com a temperatura, de 30 % a 700 °C para cerca de 3 % do N-combustível a 900 °C, sendo claramente inferior aos valores de conversão a HCN, a temperaturas superiores a 850 °C.

#### 4.3.7 Volatilização do carvão AS e do resíduo RPP

À semelhança do comportamento dos outros resíduos, o RPP perde para a fase gasosa praticamente todo o N-combustível durante a sua volatilização, como se pode observar na Figura 4.19. Relativamente ao carvão AS, o resíduo RPP liberta uma fracção maior de N-volátil, o qual aumenta com o incremento da temperatura. A temperatura não parece influenciar significativamente o grau de libertação do azoto no caso do carvão AS. Também a fracção de azoto libertado como HCN e NH<sub>3</sub> parece não ser afectada pela variação de temperatura, na gama de valores estudada. No caso do resíduo RPP, a diferença entre o azoto total volatilizado e o azoto que se liberta como NH<sub>3</sub> e HCN aumenta com o incremento da temperatura, possivelmente devido a uma maior libertação de N<sub>2</sub>.

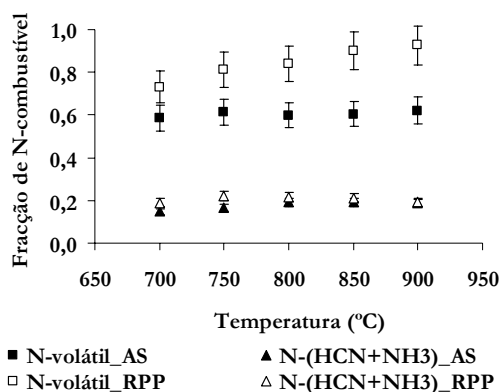


Figura 4.19 – Fracção de N-combustível libertada como N-volátil total e N-(HCN+NH<sub>3</sub>), durante a volatilização do carvão AS e do resíduo RPP em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), em função da temperatura.

A quantidade de NH<sub>3</sub> libertada durante a volatilização do carvão foi inferior a 3 % do azoto presente no combustível, não se alterando significativamente no intervalo de temperaturas estudado. Por outro lado, a volatilização do RPP produz quantidades de NH<sub>3</sub> mais significativas, embora decresça entre 10 e 5 % de conversão do azoto do combustível, na gama de temperaturas entre 700 e 900 °C respectivamente (Figura 4.20).

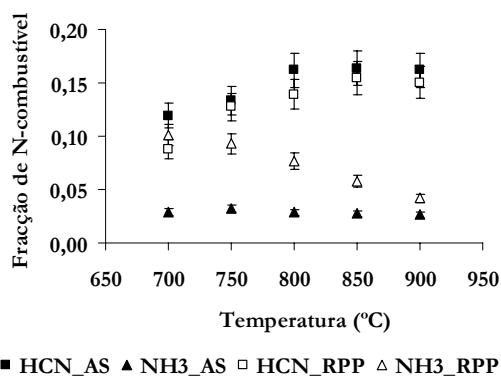


Figura 4.20 – Fracção de N-combustível libertada como HCN e NH<sub>3</sub>, durante a volatilização do carvão AS e do resíduo RPP em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), em função da temperatura.

A fracção de HCN libertada pelos dois combustíveis é bastante semelhante, aumentando aproximadamente entre 10 e 15 % no intervalo de temperaturas estudado.

A quantidade relativa de NH<sub>3</sub> formada durante a volatilização do RPP é inferior à quantidade relativa de HCN, para temperaturas superiores a 750 °C. Esta diferença aumenta com o incremento da temperatura até 900 °C.

## 4.4 ESTUDOS DE COMBUSTÃO E CO-COMBUSTÃO

### 4.4.1 Repetibilidade dos resultados

Num estudo prévio foram realizadas 5 réplicas independentes de um mesmo ensaio, mantendo-se os parâmetros de ensaio constantes. Nestes ensaios utilizou-se o carvão AS como combustível e operou-se o reactor piloto com uma temperatura no leito de 850 °C, com 25 % de excesso de ar global, sendo a percentagem de ar secundário de 22 %.

Os resultados obtidos, assim como o valor determinado para a repetibilidade associada aos valores médios calculados (para um intervalo de confiança de 95 % e 4 graus de liberdade, com  $t = 2,78$ ), são apresentados no Quadro 4.7.

Em relação à repetibilidade associada aos valores de temperatura, pode ser verificado que esta assume valores inferiores a 5 % em relação ao valor médio, pelo que se assumirá um valor de 5 % como referência.

O valor das emissões de SO<sub>2</sub> apresenta uma repetibilidade inferior a 5 % do valor médio calculado. Deste modo, irá ser também este o valor considerado quando forem feitas comparações de valores de emissões de SO<sub>2</sub>.

Por outro lado, as restantes emissões apresentam valores de repetibilidade um pouco superiores. Deste modo, convencionou-se um valor de 10 % para a repetibilidade associada aos seus resultados, uma vez que todas elas foram inferiores àquele valor.

Em relação aos valores de concentração de COV e uma vez que não se efectuou a sua medição na altura em que se realizou este estudo prévio, assumiu-se também um valor de 10 % para a repetibilidade dos seus valores.

*Quadro 4.7 – Repetibilidade associada aos valores medidos experimentalmente, nomeadamente concentrações de gases e temperaturas, nos ensaios de combustão de carvão AS (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 25 %).*

Ensaio: Carvão AS; T=850 °C; Exc. Ar=25 %	Réplicas					Média	Desvio Padrão	Repetib. 95%	% Repetib.
	1	2	3	4	5				
<b>Composição dos Gases (Linha Aquecida)</b>									
CO [mg/m3(n)_11%O2]	69	73	71	68	77	72	4	4	6,21
N2O [mg/m3(n)_11%O2]	76	82	79	81	92	82	6	8	9,16
NOx [mg/m3(n)_11%O2]	153	157	154	152	180	159	12	15	9,20
SO2 [mg/m3(n)_11%O2]	531	542	536	525	546	536	8	10	1,95
COV [mg/m3(n)_11%O2]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Composição dos Gases (4900 mm)</b>									
CO [mg/m3(n)_11%O2]	66	63	65	68	72	67	3	4	6,37
N2O [mg/m3(n)_11%O2]	74	79	77	73	80	77	3	4	4,95
NOx [mg/m3(n)_11%O2]	152	155	158	154	172	158	8	10	6,30
SO2 [mg/m3(n)_11%O2]	489	497	504	504	515	502	10	12	2,39
COV [mg/m3(n)_11%O2]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Composição dos Gases (1600 mm)</b>									
CO [mg/m3(n)_11%O2]	152	142	156	140	140	146	7	9	6,37
N2O [mg/m3(n)_11%O2]	64	69	66	63	68	66	3	3	4,80
NOx [mg/m3(n)_11%O2]	175	180	188	185	199	185	9	11	6,08
SO2 [mg/m3(n)_11%O2]	510	490	515	508	518	508	11	14	2,67
COV [mg/m3(n)_11%O2]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Composição dos Gases (500 mm)</b>									
CO [mg/m3(n)_11%O2]	3804	3626	4101	3878	3878	3857	171	212	5,50
N2O [mg/m3(n)_11%O2]	64	61	58	58	58	60	3	3	5,58
NOx [mg/m3(n)_11%O2]	298	291	303	290	297	296	5	7	2,25
SO2 [mg/m3(n)_11%O2]	533	496	521	502	511	513	15	18	3,59
COV [mg/m3(n)_11%O2]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Temperaturas (°C)</b>									
T10 (Leito) - 50 mm	843	844	848	852	850	847	4	5	0,56
T11 (Topo Leito) - 300 mm	839	839	843	848	846	843	4	5	0,61
T12 - 650 mm	870	856	866	876	829	859	19	23	2,68
T13 - 1400 mm	818	812	832	839	771	815	27	33	4,08
T14 - 2050 mm	689	679	699	710	664	688	18	22	3,19
T15 - 3050 mm	456	441	460	475	446	456	13	16	3,62
T16 (Saída Reactor) - 4950 mm	293	283	295	307	284	292	10	12	4,19
T17 (Descarga 1ºCiclone)	79	54	72	134	55	79	32	40	51,07
T18 (Saída 1º Ciclone)	255	216	252	288	221	246	29	36	14,78
T19 (Saída 2ºCiclone)	223	185	219	251	191	214	27	33	15,44

#### 4.4.2 Combustão do carvão AS e do resíduo RPP

O estudo da combustão da mistura destes dois combustíveis resultou de um projecto comunitário (Ref. CECA 7220 - PR/052). O projecto tinha como objectivo a demonstração de como os resultados da utilização de carvão, para produção de energia, poderiam ser

melhorados através da sua co-combustão com um resíduo, manufacturado a partir de papel e plástico.

#### 4.4.2.1 Considerações sobre a alimentação

Inicialmente a alimentação da mistura de carvão AS com o RPP triturado (RPPf) revelou certas dificuldades, em termos de valor máximo de caudal possível de alcançar e, sobretudo, na sua regularidade que, progressivamente, se agravava quando a quantidade relativa de RPPf aumentava na mistura (Figura 4.21).

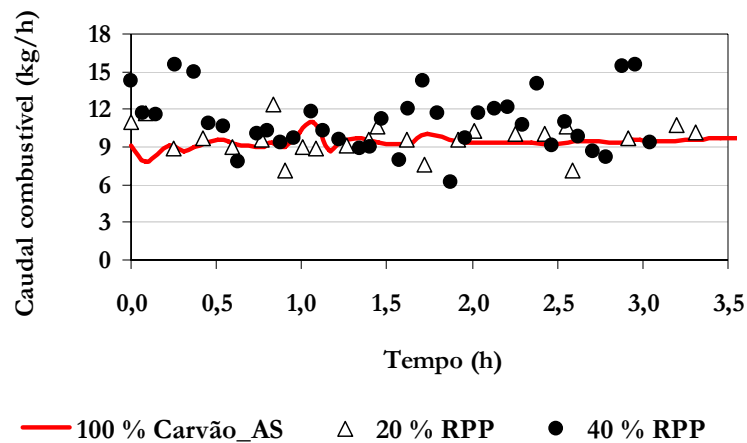


Figura 4.21 – Influência da fracção de RPPf no combustível na regularidade do caudal de alimentação.

Esta instabilidade na alimentação afectou a evolução dos perfis de temperaturas e emissões, tornando-os sucessivamente mais instáveis com o incremento da fracção de RPP no combustível (veja-se a Figura 4.22).

Este tipo de material, derivado de resíduos de papel e plástico, apresenta após trituração um aspecto fofo (RPPf) e leve e uma massa volúmica muito baixa, comparativamente com a do carvão. No Quadro 4.8 comparam-se as massas volúmicas destes materiais.

Quadro 4.8 – Comparação das massas volúmicas do carvão AS e do resíduo RPP.

	Carvão AS	RPP	
		RPPd	RPPf
Tamanho partícula (mm)	0,5 - 4	0,5 - 8	0,5 - 8
Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )	743	321	78

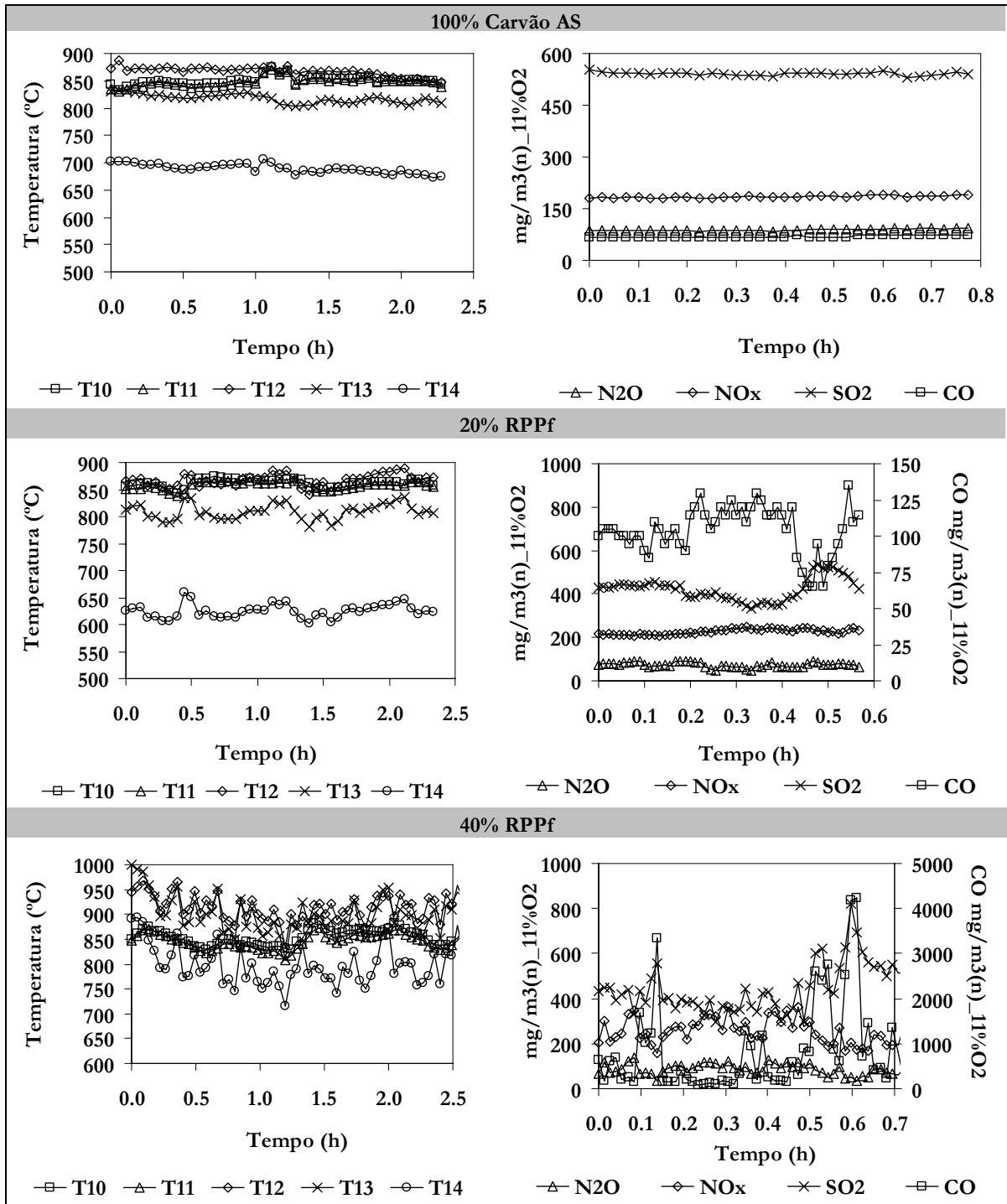


Figura 4.22 – Influência da fracção de RPPf no combustível na evolução do perfil de temperaturas e emissões gasosas (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Com o objectivo de resolver o problema da regularidade da alimentação, para valores elevados de RPPf na mistura, optou-se por densificar o material após a trituração (RPPd). Obteve-se deste modo um material de muito mais fácil manuseamento, cuja alimentação decorreu sem problemas para percentagens de resíduo até 40 % em massa.

Deste modo, conseguiu-se uma alimentação bastante regular e foram obtidos perfis de temperatura e de concentração de gases de combustão mais uniformes, permitindo, assim, retirar valores representativos das condições de ensaio (Figura 4.23).

No gráfico de emissões apresentado na Figura 4.23, a emissão de SO<sub>2</sub>, resultante da combustão da mistura 60%AS+40%RPPd, parece aumentar. No entanto, esta situação deveu-se a problemas de estabilização da temperatura na linha aquecida de amostragem de gases.

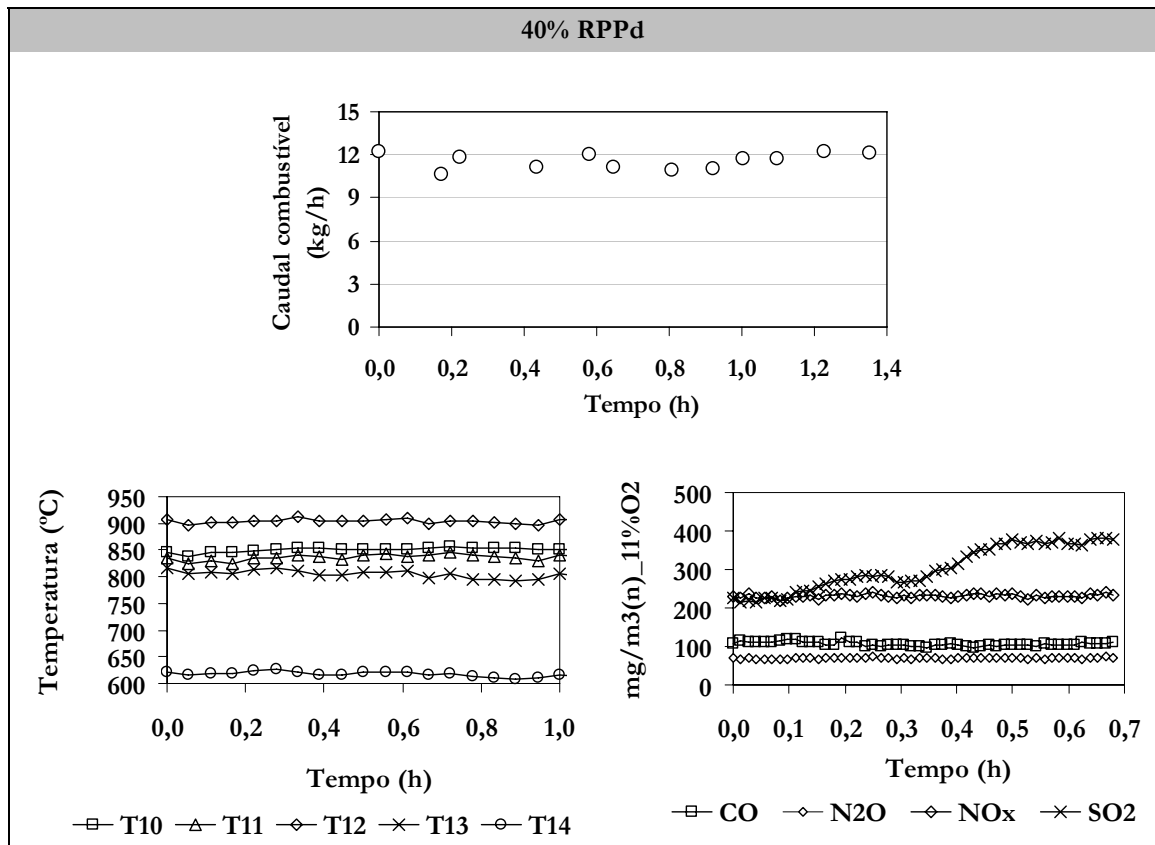


Figura 4.23 – Evolução do caudal de alimentação de combustível e perfis de emissões e temperaturas durante a combustão da mistura 60%AS+40%RPPd (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.2.2 Considerações sobre o perfil de temperaturas

O perfil de temperaturas médias, obtido a várias alturas do reactor piloto de leito fluidizado (LFP), é apresentado na Figura 4.24, para a combustão do carvão AS. A temperatura do leito permaneceu estável e homogénea não tendo sido observadas flutuações ao longo do tempo, quer nos ensaios a 850 °C quer nos ensaios a 700 °C.

Foi verificado que um aumento da temperatura de operação no leito de 700 para 850 °C favoreceu temperaturas mais elevadas na zona livre acima do leito (0,65-2,05 m).

O aumento do excesso de ar, de 25 para 50 %, parece ter um efeito de arrefecimento na zona livre acima do leito (0,65-2,05 m), apesar de se verificar combustão nesta zona, pois no ensaio a 700 °C, observa-se um aumento de temperatura na zona livre acima do leito.

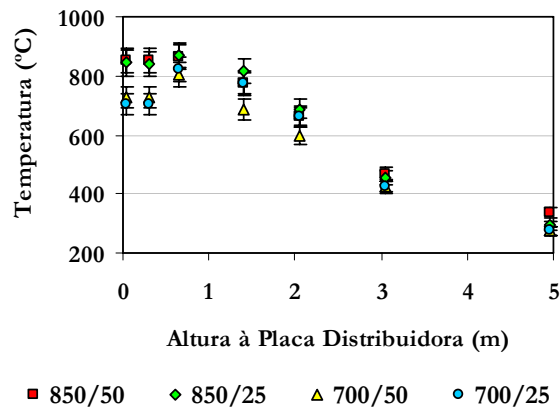


Figura 4.24 – Perfil de temperatura do reactor LFP em função da temperatura e excesso de ar utilizados durante a combustão do carvão AS (Legenda: temperatura leito/excesso de ar).

Devido à diferente constituição dos combustíveis carvão AS e resíduo RPP, em termos de composição em matéria volátil e carbono fixo (Quadro 3.14), e de massa volúmica (Quadro 4.8), é de esperar um aumento da intensidade da combustão na zona livre acima do leito com o incremento da percentagem de RPP na mistura. As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam a influência da adição do RPP no que se refere ao perfil de temperaturas, para dois níveis de excesso de ar e uma temperatura de leito de 850 °C.

De facto, observa-se um incremento da temperatura na zona livre acima do leito (0,65-1,40 m), bem marcado para um valor de excesso de ar de 25 % e, menos significativa, para elevado excesso de ar (50 %). Para este facto contribui o maior teor em matéria volátil do RRP e a sua menor massa volúmica (que promove o arraste de partículas), contribuindo ambos os fenómenos para a presença de maior quantidade de matéria combustível nesta zona, embora no caso da mistura com 40 % (m/m) de RPP o resíduo se encontre densificado.



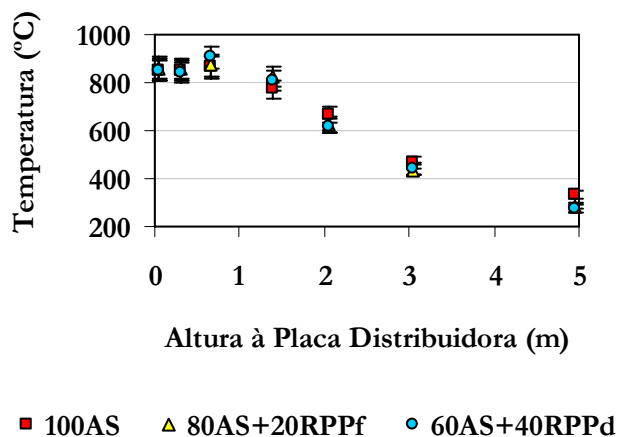


Figura 4.25 – Influência da percentagem de RPP no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura =850 °C; excesso de ar 50 %).

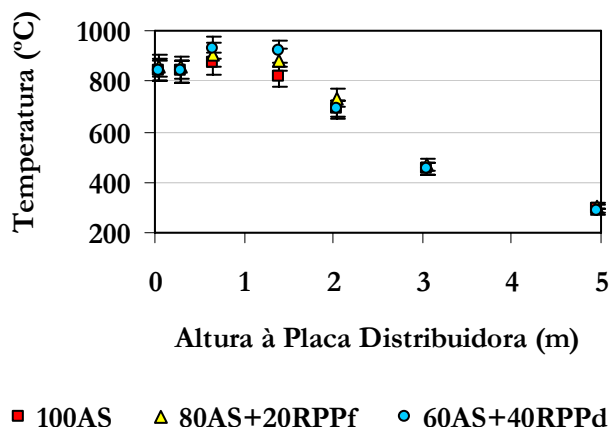


Figura 4.26 – Influência da percentagem de RPP no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura =850 °C, excesso de ar 25 %).

A influência do excesso de ar na queima da mistura de carvão AS com RPP, a 850 °C, pode ser observada nas Figuras 4.27 e 4.28, para as duas misturas utilizadas. Os efeitos do aumento do excesso de ar no perfil de temperatura, tal como no caso da combustão do carvão, resumem-se a um arrefecimento da zona livre acima do leito. Os resultados apresentados para a mistura de 20 % (m/m) de RPP, referem-se ao resíduo obtido após trituração (RPPf), mas os resultados relativos à mistura de 40 % (m/m) de RPP referem-se ao resíduo densificado após trituração (RPPd), uma vez que foi impossível operar o reactor em condições estáveis sem a densificação do RPP, para esta percentagem de mistura.

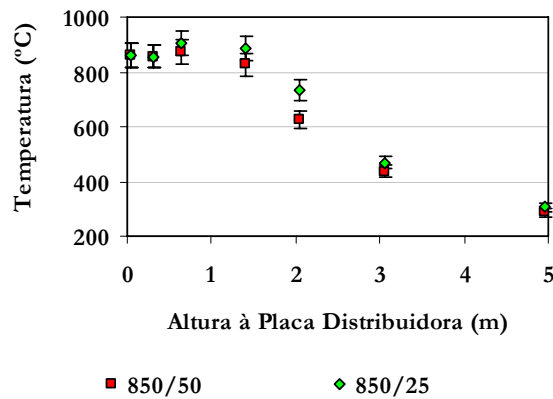


Figura 4.27 – Influência do excesso de ar no perfil de temperatura do reactor LFP obtido durante a combustão da mistura 80%AS+20%RPPf a 850 °C.

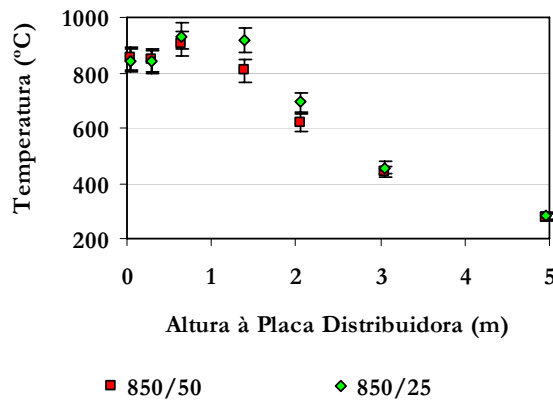


Figura 4.28 – Influência do excesso de ar no perfil de temperatura do reactor LFP obtido durante a combustão da mistura 60%AS+40%RPPd a 850 °C.

A forma como o RPP é alimentado tem bastante influência no perfil de temperaturas do reactor. Quando o RPP é alimentado densificado, a libertação de matéria volátil é mais lenta por um lado e, por outro lado, existe menos arraste das partículas para fora do leito. Estes dois fenómenos implicam menores taxas de queima na zona livre acima do leito e, deste modo, menores temperaturas naquela zona, como é demonstrado na Figura 4.29.

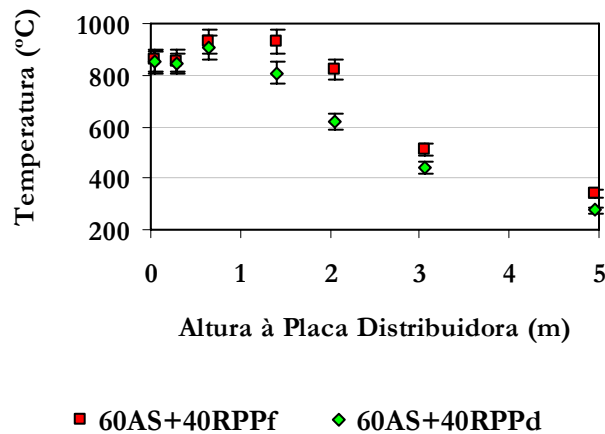


Figura 4.29 – Comparação do perfil de temperatura do reactor LFP obtido durante a combustão da mistura 60%AS+40%RPPf e da mistura 60%AS+40%RPPd (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.2.3 Formação de poluentes gasosos durante a combustão do carvão AS

A influência da temperatura e do excesso de ar no perfil de concentração das emissões gasosas de CO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, na zona livre acima do leito, parece ser mínima na gama de valores estudados (700-850°C e 25-50 %, respectivamente). Nas quatro diferentes condições estudadas verificou-se que as maiores alterações na composição dos gases de combustão surgem entre a cota 0,5 m e 1,6 m acima da placa distribuidora. Pode ser observado na Figura 4.30 (a, b, c e d) que, ao longo do reactor, as emissões de NO<sub>x</sub> e, principalmente, de CO diminuem e as de N<sub>2</sub>O aumentam. Entre a cota 1,6 m e a saída do reactor (4,9 m), a tendência da evolução mantém-se, no entanto, de forma menos significativa.

A concentração de CO diminui abruptamente entre a cota 0,5 e 1,6 m. Para explicar este fenómeno, deve de ser tido em consideração que existe uma entrada de ar secundário à cota de 1,1 m, facto que contribui para completar a combustão, reduzindo o teor em CO nos gases. O facto de se tratar de uma zona em que tanto a concentração em voláteis como a temperatura têm valores elevados, seria de esperar também concentrações elevadas de radicais OH. O radical OH é apontado como o principal responsável pela oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, via reacção R 2.67.

A existência de espécies voláteis azotadas, como o HCN, nos gases de combustão e ainda algum azoto presente nas partículas com material não queimado, que são elutriadas do leito, parecem contribuir para a formação de N<sub>2</sub>O na zona livre acima do leito, superando as reacções de destruição. A temperaturas mais baixas, a reacção de decomposição térmica do

N<sub>2</sub>O é desfavorecida, pelo que é maior a formação de N<sub>2</sub>O ao longo do reactor. Os valores encontrados nos ensaios a 700 °C e a 850 °C confirmam esta situação.

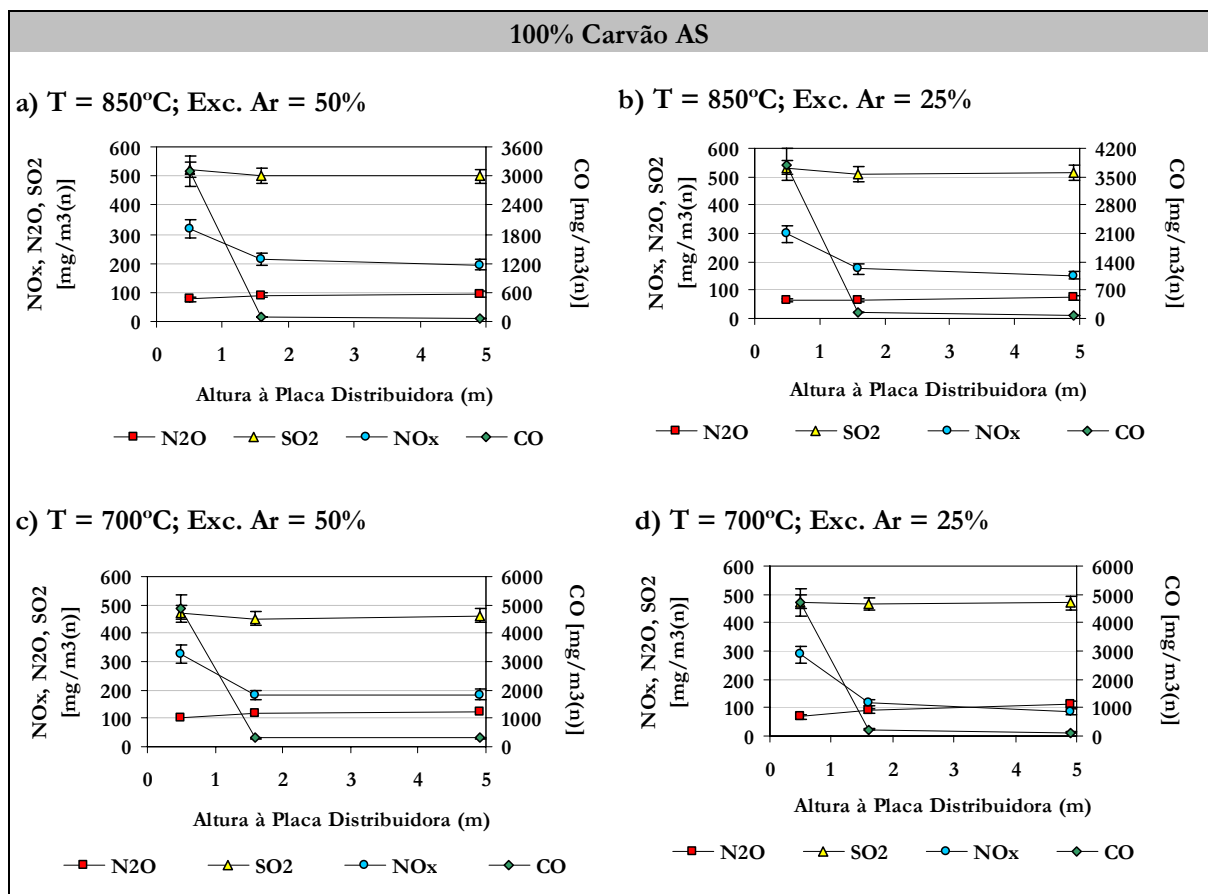


Figura 4.30 – Influência da temperatura do leito e do excesso de ar no perfil de concentração das emissões gasosas obtido durante a combustão do carvão AS (valores corrigidos para 11 % O<sub>2</sub>).

As emissões de NO<sub>x</sub> diminuem, possivelmente, pela reacção de redução homogénea do NO<sub>x</sub> formado no leito com espécies voláteis azotadas, como o NH<sub>3</sub>, ou através de reacções de redução heterogéneas com algum azoto presente nas partículas de material não queimado, elutriadas do leito, ou mesmo directamente com um centro activo de carbono. Este fenómeno de redução é mais acentuado à temperatura de 700 °C e com excesso de ar de 25 %, sendo a formação de NO<sub>x</sub> mais favorecida a temperatura mais elevada e com maior excesso de ar. Neste caso, isto poderá indicar que a redução heterogénea, via carbonizado, é mais importante do que a redução homogénea, via NH<sub>3</sub> (ver mecanismo na Figura 2.3), uma vez que esta última é mais favorecida a altas temperaturas.

Embora o método para a amostragem do SO<sub>2</sub>, ao longo do corpo de reactor, não seja o mais correcto (sondas arrefecidas), uma vez que pode implicar algumas perdas por condensação, a

evolução da sua concentração pode ser discutida. Praticamente todo o enxofre presente no combustível é convertido a  $\text{SO}_2$  na zona do leito, apesar da presença de algum cálcio no carvão AS (0,36 % m/m) que corresponde a um valor de razão molar Ca/S de 0,6. A concentração de  $\text{SO}_2$  ao longo do reactor não varia significativamente durante a combustão do carvão AS.

A influência da temperatura de operação do leito e do excesso de ar utilizado no nível das emissões gasosas para a atmosfera, pode ser observado na Figura 4.31. Como é possível observar, o  $\text{NO}_x$  aumenta com o incremento da temperatura do leito, no intervalo 700-850 °C, e com o incremento do excesso de ar, no intervalo 25-50 %, o que condiz com resultados obtidos por outros investigadores [Boavida, 1997; Tarelho, 2001] confirmando este tipo de resultados.

Por outro lado, a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  diminui com o incremento da temperatura, mas aumenta com o incremento do excesso de ar.

No caso do  $\text{SO}_2$ , não foram significativas as variações das emissões com a temperatura e o excesso de ar nas gamas usadas para os ensaios, como se pode verificar ainda Figura 4.31. Praticamente todo o enxofre é convertido e libertado como  $\text{SO}_2$  (95-99 %) e um balanço de massas permite concluir que, no máximo, 5 % do  $\text{SO}_2$  é retido nas cinzas dos 1º e 2º ciclones, devido à presença de cálcio.

Nas condições ensaiadas, as emissões de CO dependem sobretudo da temperatura, cujo aumento favorece a oxidação completa do CO. A influência do excesso de ar apenas tem relevância a baixa temperatura. Neste caso, o aumento do excesso de ar de 25 para 50 % contribuiu para o incremento das emissões de CO, ao contrário do que seria de supor. A explicação reside no facto da introdução do excesso de ar se fazer, sobretudo, à custa do ar secundário, arrefecendo deste modo a zona livre acima do leito e dificultando, assim, a combustão completa do CO.

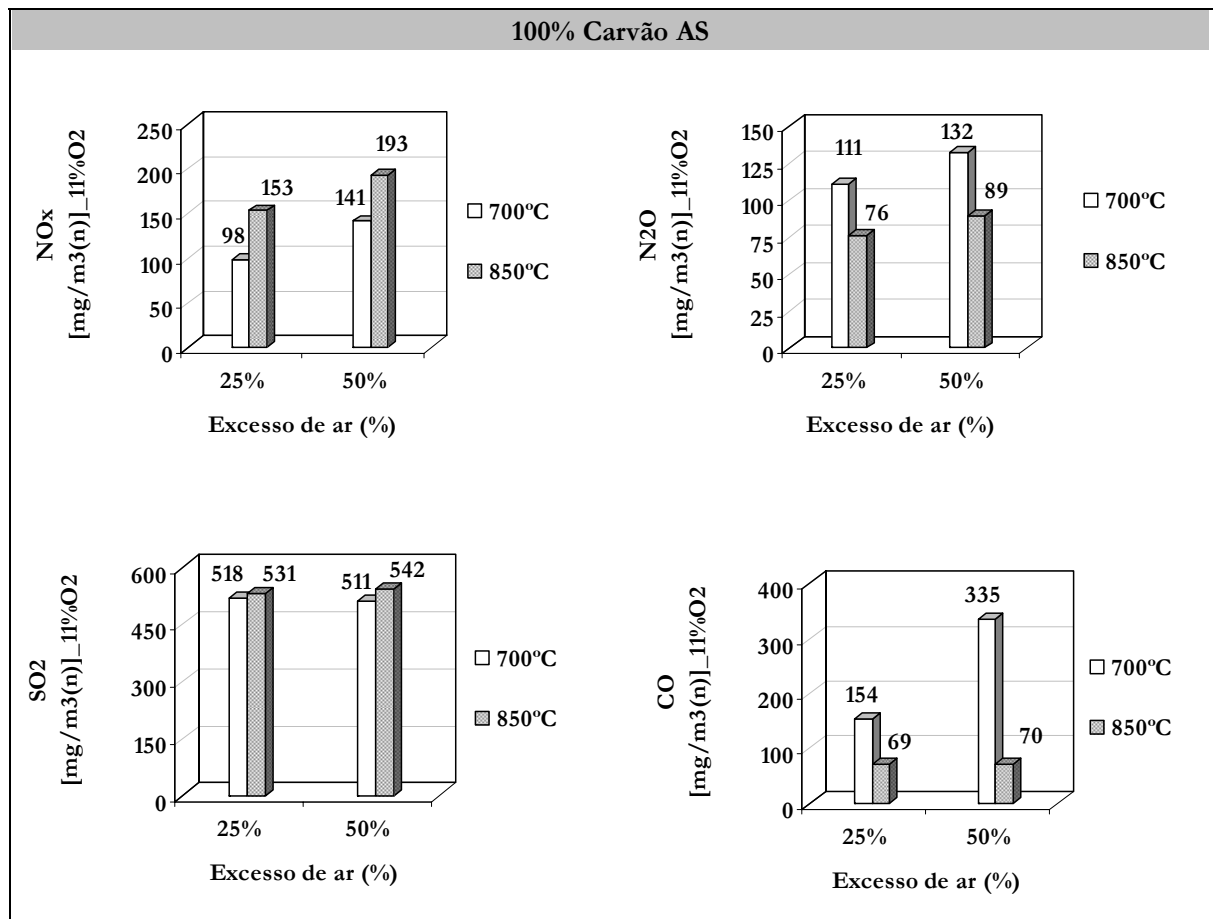


Figura 4.31 – Emissão de NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e de CO obtida durante a combustão do carvão AS em função da temperatura do leito e excesso de ar.

#### 4.4.2.4 Influência da adição de RPP nas emissões gasosas

A adição do RPP introduz grandes alterações no perfil das emissões de SO<sub>2</sub>. Este resíduo tem um teor em enxofre bastante menor do que o carvão AS e possui um maior valor de razão molar Ca/S, pelo que existe maior retenção de SO<sub>2</sub> pelas cinzas do leito e nos ciclones. Por outro lado, a libertação de maiores quantidades de matéria volátil pelo resíduo promove também maiores temperaturas (> 900°C) na zona livre acima do leito (0,5-1,4 m). Deste modo, seria de esperar alguma desorção do SO<sub>2</sub> retido nas cinzas da zona do leito, quando as partículas elutriadas passam nesta zona mais quente e, de facto, é isto que se observa (Figura 4.32a, b).

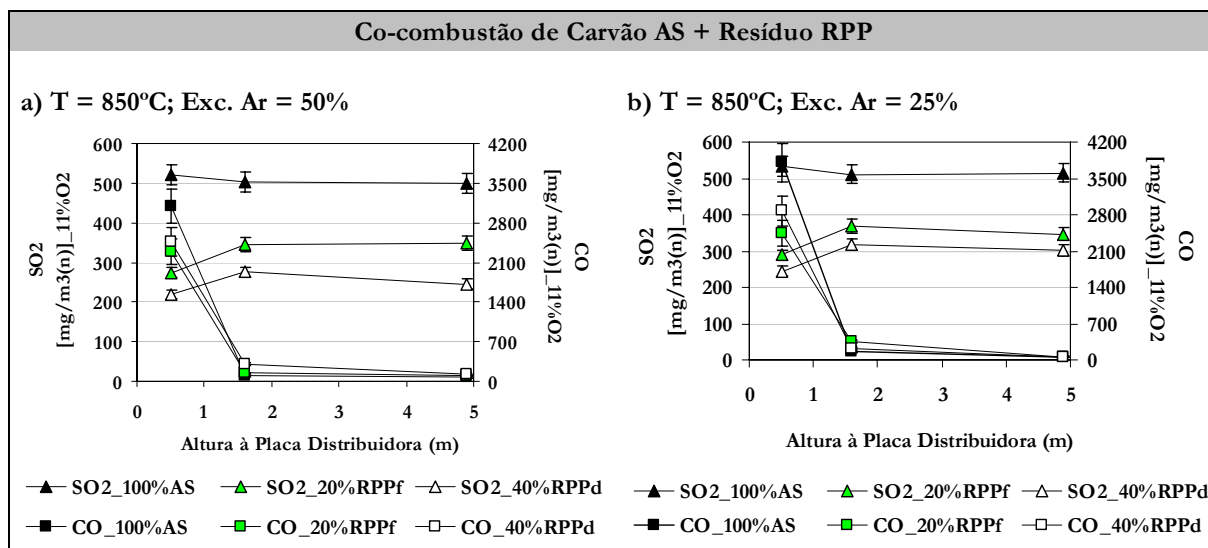


Figura 4.32– Influência da temperatura e do excesso de ar no perfil de concentração de CO e SO<sub>2</sub>, obtida durante a co-combustão do carvão AS com o resíduo RPP.

O perfil de concentração de CO mantém-se praticamente inalterado com a introdução de RPP, como se pode verificar nos gráficos apresentados na Figura 4.32 (a, b), apenas diminuindo a concentração de CO à cota de 0,5 m, talvez devido ao facto da temperatura nessa zona também sofrer um incremento.

A adição de 20 e 40 % em massa de resíduo RPP não afecta significativamente a emissão de NO<sub>x</sub> ao longo do reactor, como se pode observar na Figura 4.33. Este comportamento diverge daquele manifestado pelo resíduo CDR, aquando da adição em 30 % (m/m) ao carvão CC1, em que foi observada uma redução significativa no NO<sub>x</sub> como adiante se verá. No entanto, mantém-se o mesmo comportamento de redução do NO<sub>x</sub> ao longo do reactor verificado com os outros combustíveis.

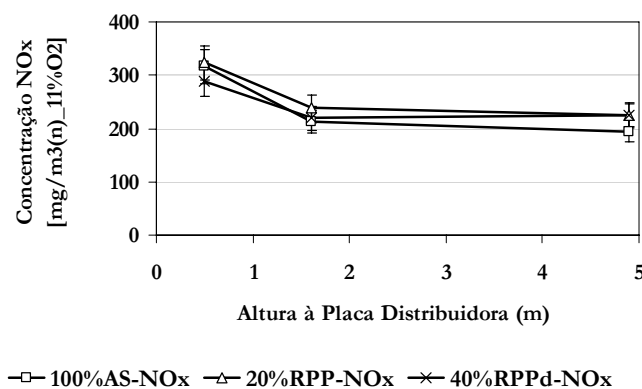


Figura 4.33 – Concentração de NO<sub>x</sub> formado durante a combustão do carvão AS e do resíduo RPP em função da altura do reactor (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Observa-se na Figura 4.34 que o resíduo RPP produz, à temperatura de 850°C, uma quantidade de  $\text{NH}_3$  semelhante à do carvão AS. Deste modo, a redução do  $\text{NO}_x$  formado pela reacção com o  $\text{NH}_3$  não será significativamente incrementada com a introdução do RPP no combustível. Esta situação confirma-se na Figura 4.35, onde se observa que durante a combustão do carvão AS, a conversão do azoto do combustível a  $\text{NO}_x$  sofre uma redução mais acentuada do que a que se registou para a combustão das misturas com RPP, o que poderá ser justificado pela presença de um maior teor em carbonizado durante a combustão de carvão AS.

Relativamente à emissão de  $\text{N}_2\text{O}$ , verificou-se uma tendência de aumento da sua concentração ao longo do reactor, independentemente do combustível. No entanto, como se mostra na Figura 4.36, existiu uma diminuição da concentração do  $\text{N}_2\text{O}$  com o incremento da fracção de RPP no combustível. Por um lado, o carvão AS apresenta uma tendência para libertar uma maior quantidade de HCN do que o resíduo RPP. Por outro lado, a temperatura de combustão entre as cotas 0,5 e 1,5 m parece aumentar, com o incremento de RPP na mistura (Figuras 4.25 e 4.26). Deste modo, a conversão do HCN a  $\text{N}_2\text{O}$  parece ser favorecida no caso em que a fracção de carvão no combustível é superior (veja-se a Figura 4.37).

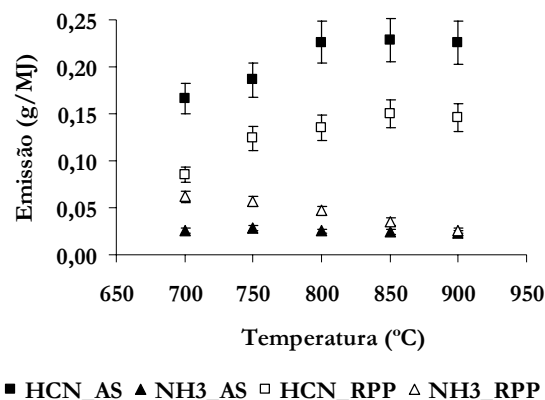


Figura 4.34– Emissão específica de HCN e  $\text{NH}_3$  durante a volatilização do carvão AS e do resíduo RPP em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) em função da temperatura.

O aumento relativamente acentuado da conversão do N-combustível a  $\text{N}_2\text{O}$ , entre as cotas 0,5 e 1,6 m, registado durante a mistura de 60%AS+40%RPP, poderá estar relacionado com dois factores: o decréscimo do valor de temperatura entre essas cotas (Figura 4.25) e o pobre teor em cálcio do RPP (Quadro 3.9), diminuindo, assim, a catálise da reacção de redução do HCN a  $\text{NH}_3$  ou a  $\text{N}_2$ .



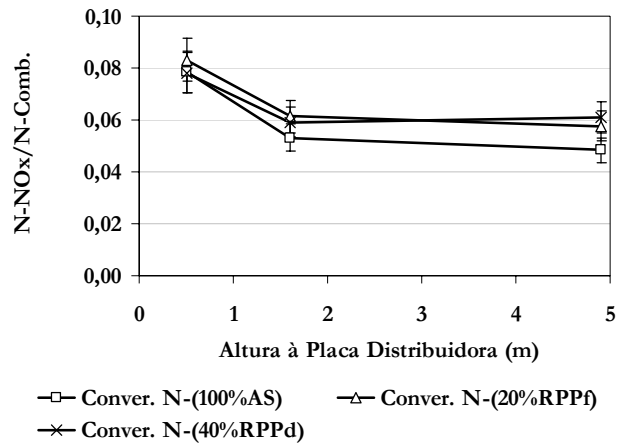


Figura 4.35– Conversão do N-combustível em NO<sub>x</sub> durante a combustão do carvão AS e do resíduo RPP em função da altura do reactor.

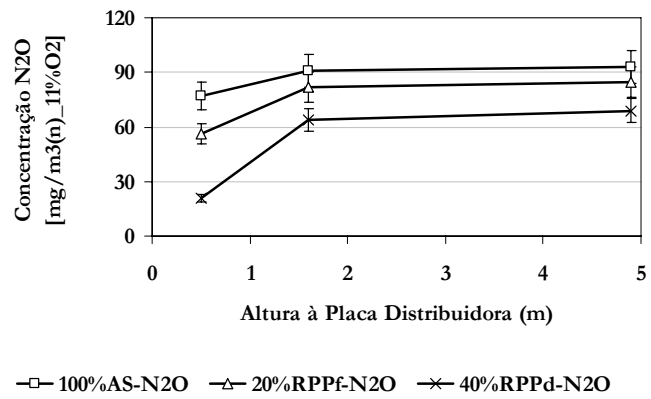


Figura 4.36 – Concentração de N<sub>2</sub>O formado durante a combustão do carvão AS e do resíduo RPP em função da altura do reactor.

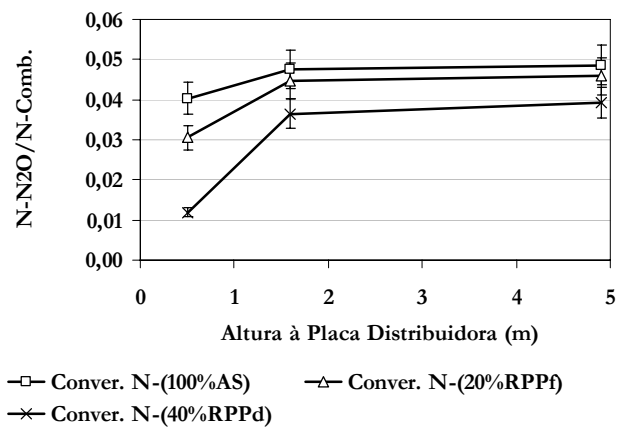


Figura 4.37– Conversão do N-combustível em N<sub>2</sub>O durante a combustão do carvão AS e do resíduo RPP em função da altura do reactor.

Verifica-se na Figura 4.38 (a e b) que, relativamente aos níveis de emissão de  $\text{NO}_x$  para a atmosfera, para um excesso de ar de 50 %, verifica-se um aumento de 23 % com a adição de 20 % (m/m) de RPP ao combustível, apesar da entrada de azoto com o combustível diminuir em cerca de 4 % (em base térmica). Este facto pode ser explicado pela redução do teor de carbonizado no leito, comparativamente à combustão do carvão, uma vez que o RPP tem um teor menor em carbono fixo e maior tendência a queimar na zona livre acima do leito. Deste modo, é menor a capacidade do carbonizado em reduzir o  $\text{NO}_x$  formado. Por outro lado, a concentração de  $\text{O}_2$  no leito é maior, favorecendo a oxidação do N-combustível a  $\text{NO}_x$ . Assim, o aumento da conversão do N-combustível a  $\text{NO}_x$  parece compensar, ou mesmo ultrapassar, o efeito de diminuição de entrada de azoto com o combustível.

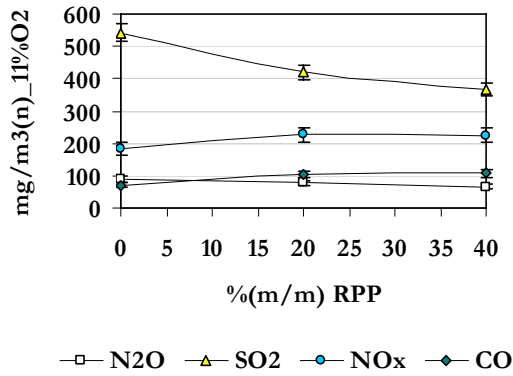
Aumentando a composição do combustível para 40 % (m/m) de RPP, reduz-se em 8 % a entrada de N-combustível que, aparentemente, compensa uma maior conversão do N-combustível a  $\text{NO}_x$ . Com um menor excesso de ar (*i.e.* 25 %), a variação na emissão final de  $\text{NO}_x$  não é tão significativa com o aumento da composição do combustível em RPP (Figura 4.38 c e d). A concentração de  $\text{O}_2$  no leito diminui, tornando menos provável a conversão do N-combustível a  $\text{NO}_x$ , compensando em parte o efeito da diminuição da concentração de carbonizado no leito.

As emissões finais de  $\text{N}_2\text{O}$  diminuem ligeiramente com o incremento de RPP na mistura. Para esta situação contribuem vários factores: a diminuição da concentração de carbonizado no leito e, conseqüentemente, a quantidade de azoto nesta zona do reactor, limitando a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  via reacções R2.32 a R 2.34; a diminuição do teor em HCN nos voláteis (Figura 4.34) e o aumento da temperatura na zona livre acima do leito com a introdução do RPP, o que favorece a destruição do  $\text{N}_2\text{O}$ .

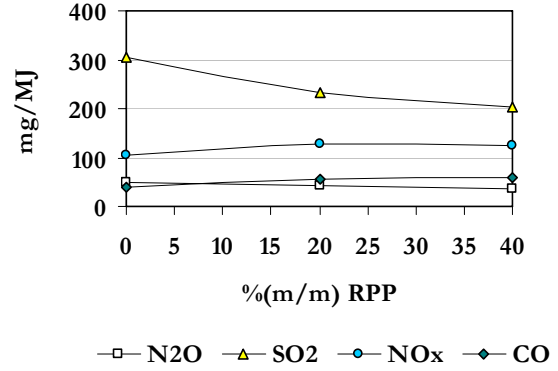
A introdução do RPP na combustão do carvão AS contribui para a redução significativa da emissão global de  $\text{SO}_2$ . Verificou-se uma redução do  $\text{SO}_2$  em cerca de 20 e 30 %, quando alimentado num valor percentual de 20 e 40 % (m/m) respectivamente (Figura 4.37 a-d), sendo independente do excesso de ar na gama ensaiada (25-50 %). A redução na entrada de enxofre no combustível e o facto de existirem maiores valores de razão molar de Ca/S nas misturas, permitam obter aqueles valores de redução.

Um balanço de massa ao enxofre permite concluir que, para a mistura de 60%AS+40%RPP (% m/m), existe uma retenção de  $\text{SO}_2$  de cerca de 20 a 25 % nas cinzas produzidas. Tal pode ser observado na Figura 4.39.

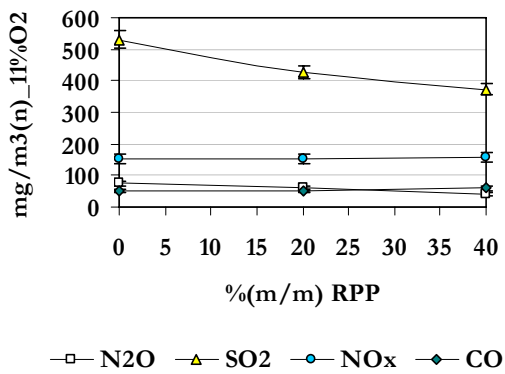
a) T = 850°C; Exc. Ar = 50%



b) T = 850°C; Exc. Ar = 50%



c) T = 850°C; Exc. Ar = 25%



d) T = 850°C; Exc. Ar = 25%

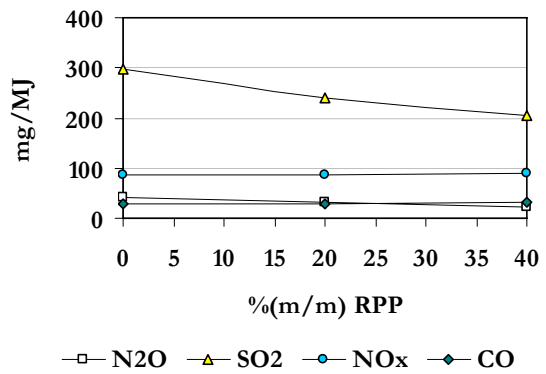


Figura 4.38– Emissões finais dadas em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de RPP no combustível.

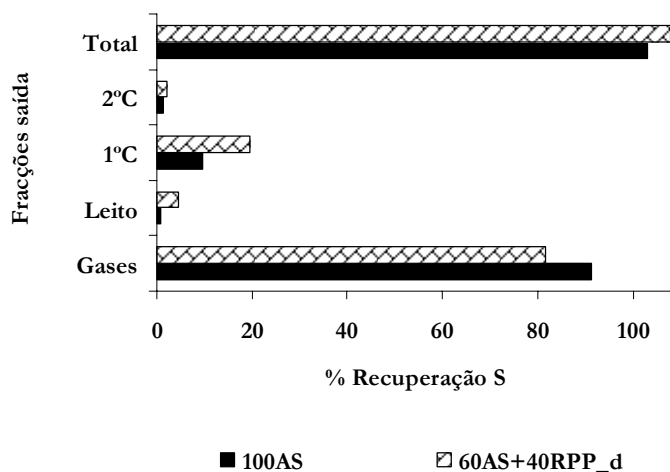


Figura 4.39 – Influência da adição de RPP na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

As emissões finais de CO aumentam ligeiramente com a introdução do RPP na mistura (Figura 4.38). Este facto deve-se à dificuldade em obter uma combustão completa da maior quantidade de matéria volátil libertada, possivelmente resultante de uma má mistura com o ar de combustão e de temperaturas insuficientes.

A medição de carbono orgânico volátil (dado pelo teor em COV) foi efectuada nos ensaios com a mistura 60%SA+40%RPPd, para verificar se a utilização do RPP, como combustível, poderia de algum modo inviabilizar a sua co-combustão com o carvão. Os resultados obtidos a várias alturas do reactor são apresentados na Figura 4.40. Pode ser verificado que a concentração de COV decresce, significativamente, no primeiro terço do reactor sendo a sua emissão final bastante reduzida, não comprometendo os valores legais permitidos (ver Quadro C.1 do Anexo C).

Pode ainda ser observado que a concentração de COV à saída do leito é bastante superior no ensaio com menor excesso de ar. No entanto, devido ao facto da temperatura nesta zona (0,65-2,05 m) ser maior neste ensaio, a concentração de COV é rapidamente reduzida a valores semelhantes aos obtidos no ensaio com maior excesso de ar.

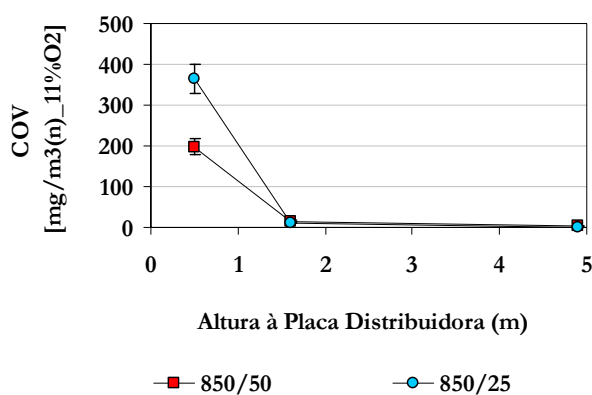


Figura 4.40 – Concentração de COV durante a co-combustão da mistura de 60%AS + 40%RPP em função da altura do reactor (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 % e 25 %).

No Quadro 4.9 resumem-se os valores de emissão para a atmosfera e são apresentados também os valores das emissões de partículas, HCl e mercúrio. Pode ser verificado que a introdução de, pelo menos, até 40 % (m/m) de RPP no combustível não origina um impacto negativo nestas três últimas emissões. Em relação à emissão de partículas, convém salientar o facto que se utilizou o RPP densificado, o que poderá minimizar a elutrição de partículas finas, reduzindo a carga de sólidos arrastados. A emissão de HCl representa menos de 15 % do cloro que entra com o carvão AS e cerca de 12 % no caso da mistura de 60%AS+40%RPP,

o que está em conformidade com os valores limite estabelecidos legalmente. O restante cloro ficou, em princípio, retido nas cinzas dos ciclones, condensando como HCl ou reagindo produzindo  $\text{CaCl}_2$ . No entanto, este facto não foi verificado experimentalmente.

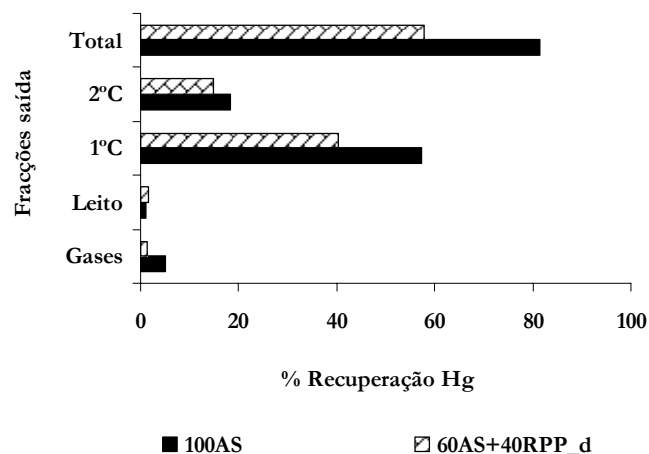
A comparação dos valores de emissão obtidos nestes ensaios com os valores limite de emissão (VLE), permitidos por lei, poderá ser realizada recorrendo ao Quadro C.1 apresentado no Anexo C.

*Quadro 4.9 – Valores de emissão para a atmosfera de poluentes gasosos resultantes da combustão do carvão AS e do resíduoBG1, expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de  $\text{O}_2$  nos gases de combustão.*

Emissões		[mg/m <sup>3</sup> (n)] para 11 % $\text{O}_2$					
Combustível	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	COV	Partículas	HCl	Hg
100AS	70	184	542	n.d.	191 ± 29	0,42	3 x 10 <sup>-4</sup>
80AS+20RPP	102	227	420	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
60AS+40RPP	107	224	366	1	201 ± 30	0,41	8 x 10 <sup>-5</sup>

n.d. – valor não determinado.

O teor em Hg do RPP não difere significativamente do teor do carvão, sendo ambos os valores relativamente baixos, tal como os valores de emissão durante a combustão.



*Figura 4.41 – Influência da adição de RPP na distribuição do mercúrio nas diversas frações de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).*

Na Figura 4.41 pode ser verificado que o mercúrio fica retido principalmente nas cinzas dos 1º e 2º ciclones. Embora em termos totais a cinza do 1º ciclone represente maior percentagem,

o mercúrio encontra-se mais concentrado nas cinzas do 2º ciclone, com valores de 918 e 268  $\mu\text{g}/\text{kg}$  contra 588 e 212  $\mu\text{g}/\text{kg}$  no 1º ciclone para os ensaios com 100 % de carvão AS, e mistura 60%AS+40%RPP, respectivamente.

Observa-se ainda na Figura 4.41 que ocorre enriquecimento em mercúrio nas partículas das cinzas volantes e, especialmente, nas de mais pequena dimensão. Verifica-se também que as cinzas do carvão parecem reter melhor o mercúrio do que as cinzas da mistura. Uma outra observação que é comum a muitos outros trabalhos encontrados na literatura, é a dificuldade em fechar o balanço de massa ao mercúrio. Nos estudos efectuados no presente trabalho, obteve-se uma recuperação de 82 e 58 % respectivamente para os ensaios com 100 % de carvão AS e de mistura 60%AS+40%RPP.

No que se refere às emissões de  $\text{CO}_2$ , pode ser observado na Figura 4.42 que as emissões por massa de combustível queimado diminuem significativamente quando se incrementa a percentagem de RPP na mistura. No entanto, como o teor energético do RPP representa cerca de metade do valor do carvão AS, o PCI da mistura também decresce significativamente.

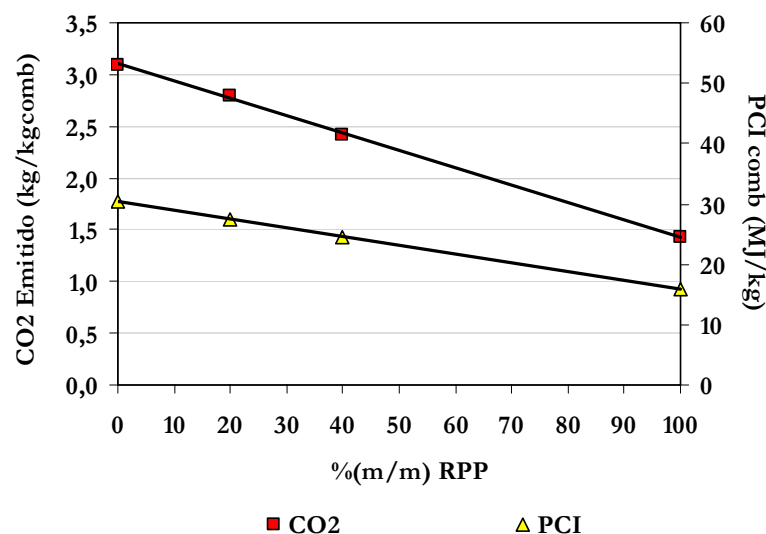


Figura 4.42 – Emissão de  $\text{CO}_2$  em função da percentagem de RPP no combustível (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Aumentando a percentagem de RPP queimada, a quantidade de  $\text{CO}_2$  emitida, por unidade de energia libertada, mantém-se praticamente inalterada, como se demonstra na Figura 4.43. Tendo presente que o  $\text{CO}_2$  libertado por combustão do RPP resulta de um resíduo maioritariamente (até 90 % em massa) proveniente de uma fonte renovável (madeira), a sua queima trará vantagens a nível do efeito de estufa. Catalogando este  $\text{CO}_2$  de neutro, pode-se

verificar na Figura 4.43 que, substituindo 20 % em massa de carvão AS por resíduo RPP resultam 12 % das emissões totais de CO<sub>2</sub> como CO<sub>2</sub> neutro. Para uma queima de 40 % (m/m) de RPP evita-se cerca de 26 % de CO<sub>2</sub> de origem fóssil. Isto poderá ser uma grande vantagem num futuro mercado de troca de créditos para a emissão de CO<sub>2</sub>.

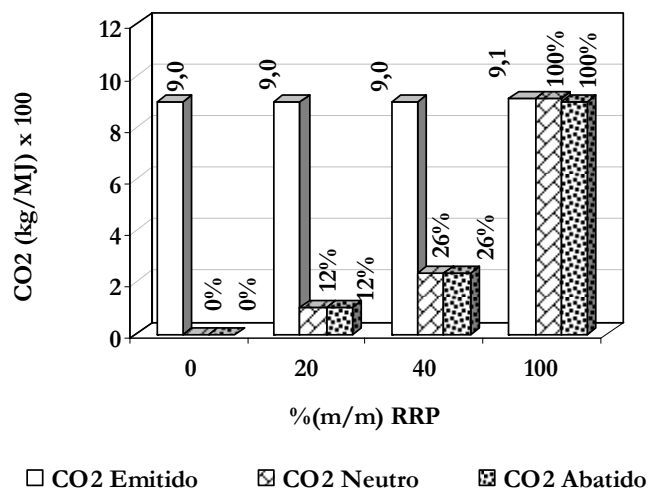


Figura 4.43 – Emissão de CO<sub>2</sub> abatida em função da percentagem de RPP no combustível (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Importa ainda verificar o impacto que a queima de RPP terá na eficiência da combustão, aqui medida pela conversão do carbono do combustível a CO<sub>2</sub>. A Figura 4.44 mostra que a introdução de RPP melhora a eficiência da combustão, passando de 88 % de conversão de carbono, no caso de queima de carvão, para os 95 %, no caso da queima de 40 % (m/m) de RPP.

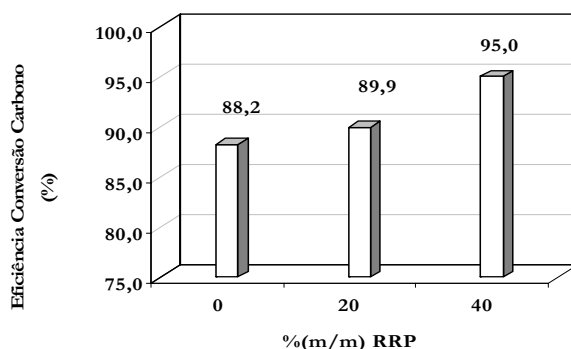
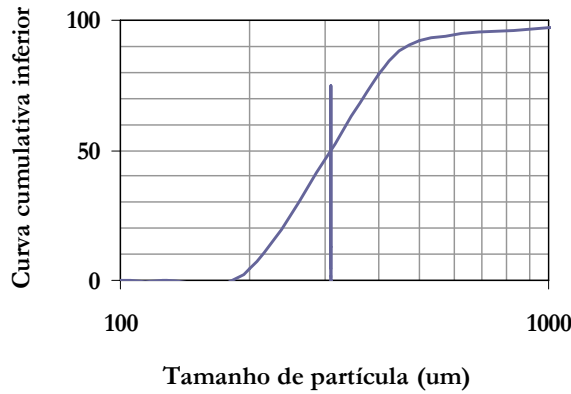


Figura 4.44 – Eficiência da conversão do combustível em função da percentagem de RPP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

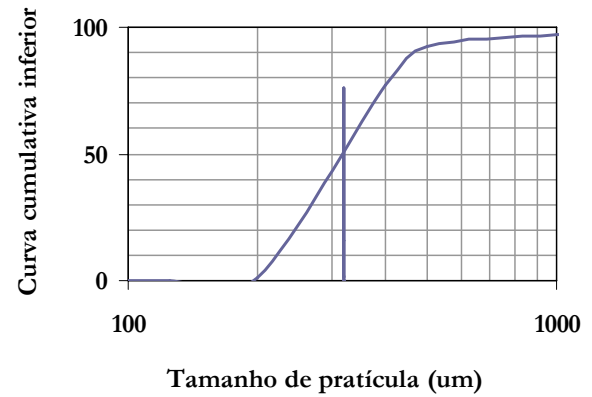
4.4.2.5 *Influência da adição de RPP na produção de cinzas*

É também interessante observar o impacto que a utilização de RPP terá na quantidade e qualidade da cinza produzida, relativamente à utilização de carvão. As curvas cumulativas inferiores referentes à granulometria das cinzas, obtidas nos diversos pontos da instalação, são apresentadas na Figura 4.45.

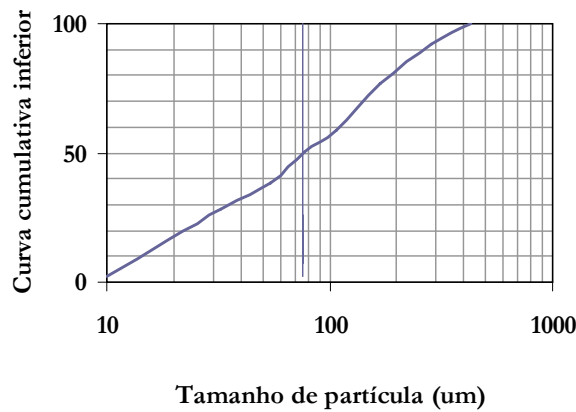
a) 100%AS - Cinza do leito



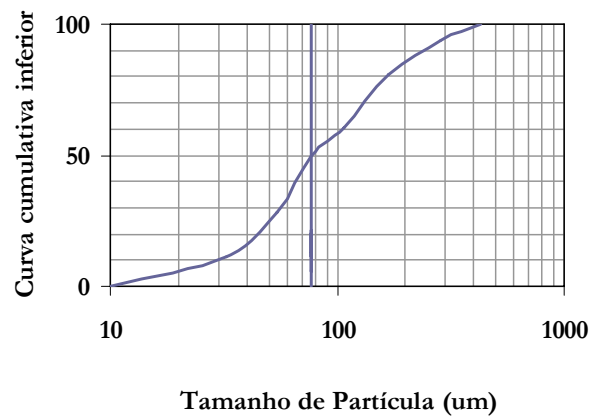
b) 60%AS+40%RPP - Cinza do leito



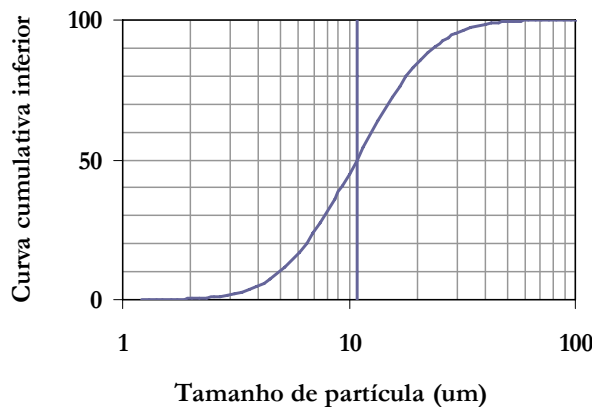
c) 100%AS - Cinza do 1º ciclone



d) 60%AS+40%RPP - Cinza do 1º ciclone



e) 100%AS - Cinza do 2º ciclone



f) 60%AS+40%RPP - Cinza do 2º ciclone

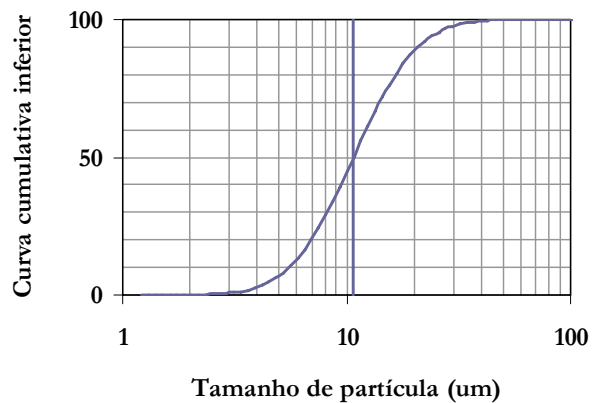


Figura 4.45 – Curvas cumulativas inferiores de granulometria para os ensaios com 100 % de carvão AS e mistura de 60%AS+40%RPP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).



Relativamente aos tamanhos médios, não existem diferenças significativas, sendo apresentado no Quadro 4.10 os valores de  $d_{50}$  (diâmetro abaixo do qual se encontra 50 % em massa do material) para as cinzas do leito, 1º ciclone e 2º ciclone.

Quadro 4.10 – Diâmetro médio das cinzas obtidas dado por  $d_{50}$ .

Tipo de cinza	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	
	100%AS	60%AS+40%RPP
Leito	309 $\pm$ 15	320 $\pm$ 16
1º Ciclone	76 $\pm$ 8	77 $\pm$ 8
2º Ciclone	10,8 $\pm$ 0,5	10,7 $\pm$ 0,5

As cinzas volantes das grandes centrais termoelétricas a carvão constituem uma matéria prima utilizável em variadas aplicações técnicas, como sejam a incorporação no fabrico do cimento, na produção de barro vermelho (tijolos, telhas) e no fabrico de pavimento de estradas, por exemplo. Existem constituintes nas cinzas cujas concentrações são limitativas nas aplicações das cinzas, tais como sulfatos, cloretos, magnésio e cálcio livre. As perdas através de material não queimado é igualmente um parâmetro limitativo. Os valores limites destes constituintes/características obedecem a normas internacionais de qualidade, como é o caso da Norma Europeia EN 450 e são apresentados no Quadro 4.11.

Quadro 4.11 – Limites de alguns constituintes/características das cinzas impostos pela Norma EN 450.

Constituintes/características	Limite EN 450	Cinzas Central-Sines
Perdas mat. não queimado %(m/m) – Máx.	5	1,5 – 4,5
SO <sub>3</sub> %(m/m) – Máx.	3	0,2 – 1
Cloretos %(m/m) – Máx.	0,1	< 0,01
CaO livre %(m/m) – Máx-	1	< 0,1
Finura (quantidade retida no peneiro de 45 $\mu\text{m}$ %(m/m) – Máx.	40	25

Fonte: EDP – Electricidade de Portugal, S.A.

Os parâmetros que foram possíveis medir nos ensaios efectuados consistiram no teor em carbono, que dá uma ideia das perdas, através de matéria não queimada, no teor em enxofre, o qual multiplicado por um factor de 2,4 dá a percentagem de SO<sub>3</sub> se todo ele estivesse nesta forma, e a quantidade de finos das cinzas.

No Quadro 4.11 são apresentados estes valores. Comparando com os valores obtidos experimentalmente (veja-se Quadro 4.12), pode ser verificado que o enxofre presente nas cinzas não põe em causa a sua valorização. No entanto, o teor em carbono nas cinzas do 1º e 2º ciclones é muito elevado, sobretudo nas cinzas do carvão AS, quando comparado com o máximo de 5 % da Norma EN 450.

Dado que os resultados foram obtidos numa instalação piloto com algumas deficiências em termos de temperatura na zona livre acima do leito e que não opera numa base contínua, espera-se que, numa instalação industrial, a operar correctamente, o teor em matéria não queimada não representará qualquer problema. Em relação à quantidade de finos das cinzas, pode-se observar na Figura 4.45 que as cinzas do 2º ciclone não representam qualquer limitação, uma vez que a quantidade que fica retida no peneiro de 45 µm é inferior a 2 %, tanto na combustão como na co-combustão com o RPP. Já no caso do 1º ciclone registaram-se valores de retenção de 68 e 80 % respectivamente na combustão do carvão AS e na co-combustão com o RPP. No entanto, as cinzas do 1º ciclone poderão ser recirculadas com a vantagem de se reduzir o teor de material não queimado, aumentando a eficiência e ainda aumentando a finura das cinzas volantes.

*Quadro 4.12 – Teores de carbono e enxofre nas cinzas obtidas.*

% (m/m)	100%AS		60%AS+40%RPP	
	C	S	C	S
<b>Leito</b>	< LQ = 0,6	< LQ = 0,1	< LQ = 0,6	< LQ = 0,1
<b>1º Ciclone</b>	64,1	0,4	21,3	1,0
<b>2º Ciclone</b>	46,5	0,6	32,8	0,8

**Nota: LQ – Limite de Quantificação**

Comparando os valores dos teores em carbono e enxofre nas diversas correntes de cinzas obtidas (Quadro 4.12), conclui-se que a queima suplementar de RPP não prejudica os resultados nas cinzas do leito, pelo menos até uma fracção de 40 % em massa. As cinzas do 1º

e 2º ciclones beneficiam de uma redução de 64 para 21 % e de 46 para 33 % respectivamente nos teores em carbono, sofrendo apenas ligeiros acréscimos nos teores em enxofre.

Comparando a distribuição da produção de cinzas pelas diversas correntes, no ensaio de combustão de carvão AS, observa-se que 80 % (m/m) das cinzas se acumula no 1º ciclone e que são estas cinzas que possuem maior teor de material não queimado (Figura 4.46). Seria de esperar que, reduzindo-se este teor, maiores quantidades de cinza seriam obtidas no 2º ciclone. Neste caso representaram apenas 11 % do total. As cinzas que permanecem no leito são muito poucas (7 %), contribuindo para uma operação estável do leito e o seu teor de material não queimado é vestigial.

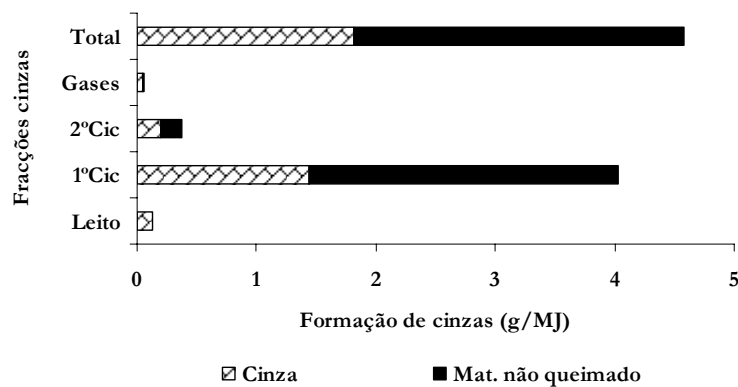


Figura 4.46– Distribuição da produção de cinzas pelas diversas frações durante a queima de carvão AS (temperatura =850 °C; excesso de ar = 50 %).

Com a queima de RPP, introduz-se uma maior quantidade de cinzas por unidade de energia libertada (cerca de 5 vezes mais), o que facilmente pode ser visualizado na Figura 4.47.

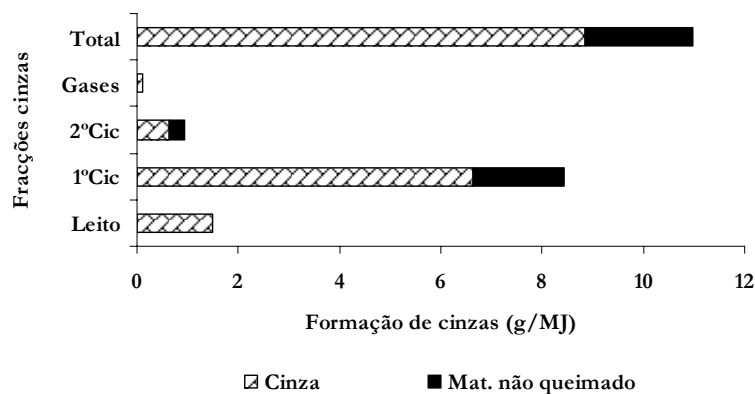


Figura 4.47– Distribuição da produção de cinzas pelas diversas frações durante a queima da mistura 60%AS+40%RPPd (temperatura =850 °C; excesso de ar = 50 %).

No entanto, verificam-se mais algumas diferenças como o facto de se depositarem no leito mais do dobro das cinzas, em termos relativos (16 %). Este facto, indicia algumas diferenças em termos de tamanho das partículas de cinza geradas comparativamente às do carvão. De facto, o  $d_{50}$  das partículas do leito no ensaio com 40 % de RPP parece ser maior que o  $d_{50}$  das partículas do leito do ensaio com 100 % de carvão.

#### 4.4.3 Combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR

O estudo da combustão de mistura de carvão CC1 e resíduo CDR, projecto interno do departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI, teve como objectivo global a demonstração da viabilidade de aproveitamento de um resíduo, manufacturado a partir de um resíduo sólido urbano, para co-combustão com carvão para produção de energia. A tecnologia usada foi a de leito fluidizado.

##### 4.4.3.1 Considerações sobre a alimentação

Com a experiência adquirida no manuseamento do resíduo RPP foi decidido logo à partida densificar o resíduo CDR para evitar irregularidades na alimentação. Deste modo, o CDR foi alimentado sob a forma de “*pellets*”, tal como descrito no ponto 3.5.1 do Capítulo 3.

Como é possível verificar na Figura 4.48, a estabilidade do caudal de alimentação não foi afectada pela introdução do resíduo CDR. Assim, também se obtiveram perfis de temperatura e valores de emissões gasosas regulares ao longo do tempo, como é exemplificado na Figura 4.49, onde se mostra o perfil de temperaturas obtido para a combustão de 100 % de CDR a uma temperatura de leito de 850 °C e um excesso de ar de cerca de 50 %.

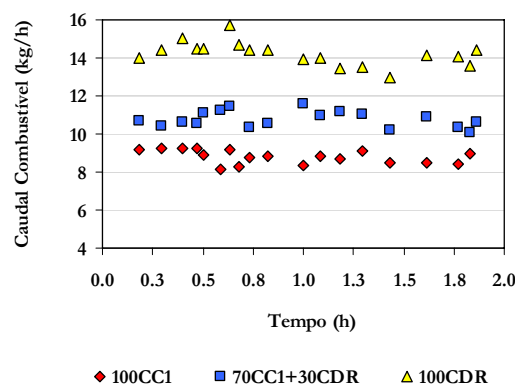


Figura 4.48 – Influência da fracção de CDR no combustível na regularidade do caudal de alimentação.

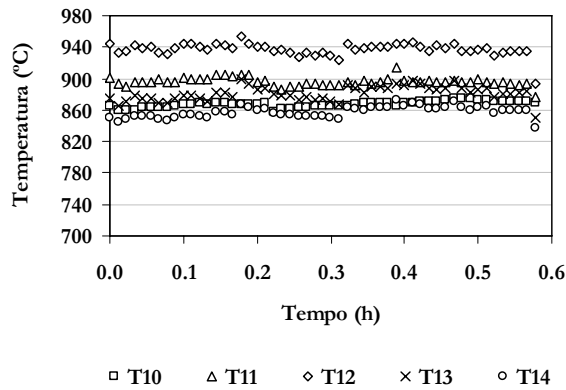


Figura 4.49 – Evolução do perfil de temperatura durante a combustão de 100 % CDR (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

4.4.3.2 Considerações sobre o perfil de temperaturas

A influência da adição de resíduo CDR ao combustível, no perfil de temperaturas médias obtido a várias alturas do reactor LFP, é apresentado na Figura 4.50. Tal como acontecia no caso do resíduo RPP, a temperatura entre as cotas 0,65 e 2,05 m, acima da placa distribuidora de ar de fluidização, aumenta com o incremento da fracção de CDR no combustível.

A explicação para a diferença no perfil de temperaturas observado é semelhante à dada anteriormente no caso do resíduo RPP, sendo de realçar o facto de que agora se realizou um ensaio com 100 % de resíduo, enquanto que no caso anterior se ficou pela mistura de 40 % (m/m) de RPP e assim, o incremento de temperatura é reconhecido mais facilmente.

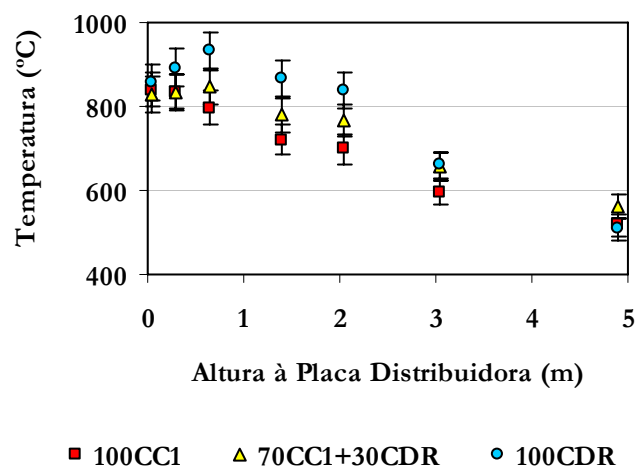


Figura 4.50 – Influência da percentagem (m/m) de CDR no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura =850 °C; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.3.3 Influência da adição de CDR nas emissões gasosas

Os resultados da emissão de  $\text{NO}_x$  ao longo do reactor, durante a co-combustão da mistura 70%CC1+30%CDR e dos dois combustíveis em separado, são apresentados na Figura 4.51. Pode ser verificado que ao longo do reactor existe uma redução no  $\text{NO}_x$ , independentemente da composição do combustível, até à cota 1,5 m, estabilizando posteriormente. Observa-se também que a formação de  $\text{NO}_x$  diminuiu, quando se adiciona cerca de 30 % (m/m) de CDR ao carvão. No entanto, quando o combustível é composto por 100 % de CDR, a formação de  $\text{NO}_x$  é inclusivamente superior à obtida durante a combustão de 100 % de carvão CC1 à cota 0,5 m.

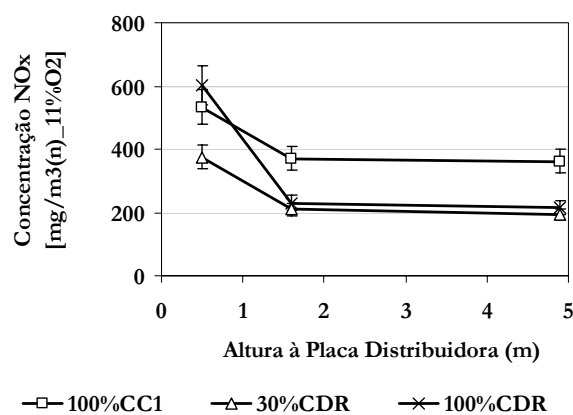


Figura 4.51 – Concentração de  $\text{NO}_x$  formado durante a combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR em função da altura do reactor.

Na mesma figura pode ainda ser verificado que a adição de resíduo diminui a emissão final daquele poluente, à cota 4,9 m e a mono-combustão do resíduo não aumenta significativamente a emissão de  $\text{NO}_x$  relativamente à adição de 30 % CDR ao combustível.

Na Figura 4.52 são apresentados os valores da conversão do azoto presente no combustível em  $\text{NO}_x$ , para os ensaios acima referidos. Pode-se verificar que existe uma diminuição na conversão, quando se adiciona 30 % em massa de CDR ao carvão CC1, mas também que o seu valor aumenta severamente, à cota 0,5 m, durante a combustão de 100 % de CDR. Este fenómeno pode ser explicado com base nas diferenças entre os valores de carbono fixo e de libertação de  $\text{NH}_3$  (Figura 4.53), verificadas para estes dois combustíveis.

Durante a combustão do CDR, a formação de carbonizado é quase insignificante relativamente à formação de carbonizado que ocorre durante a combustão do carvão, pois o

teor em carbono fixo do carvão é superior de 4 a 5 vezes (Quadro 3.14) ao do CDR. Por outro lado, ao contrário do que acontece com o carvão CC1, parte do azoto libertado durante a volatilização do CDR surge como NH<sub>3</sub> (cerca de 15 %, ver Figura 4.18). Deste modo, por um lado, durante a co-combustão de quantidades pequenas de CDR, a reacção de redução em fase gasosa entre o NO<sub>x</sub> e o NH<sub>3</sub> pode ser catalisada pelo carbonizado do carvão; por outro lado, a reacção heterogénea de redução do NO<sub>x</sub> pelo carbonizado continua a ocorrer, existindo uma diminuição na conversão relativamente à combustão de 100 % CC1 (ver Figura 2.3). No entanto, durante a combustão de 100 % CDR a concentração de carbonizado é praticamente irrelevante e a conversão do azoto a NO<sub>x</sub> aumenta bruscamente à altura de 0,5 m acima da placa distribuidora de ar.

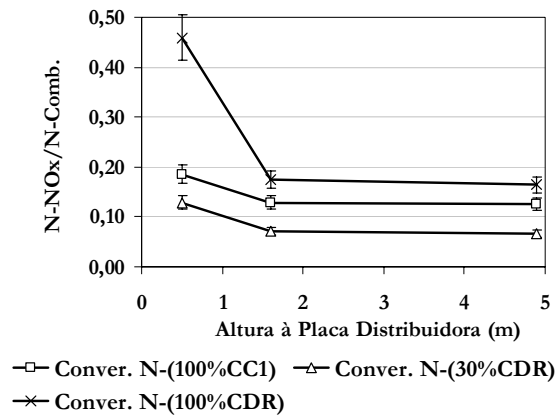


Figura 4.52– Conversão do N-combustível em NO<sub>x</sub> durante a combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR em função da altura do reactor.

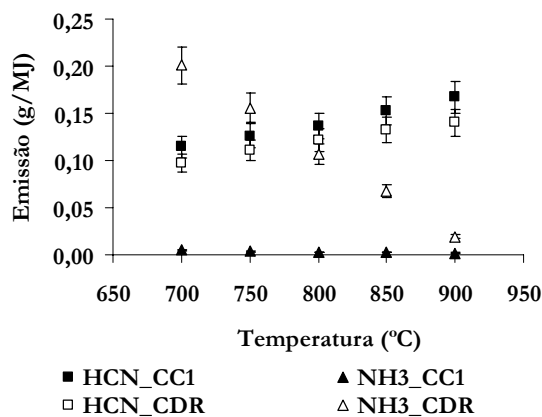


Figura 4.53 – Emissão específica de HCN e NH<sub>3</sub> durante a volatilização do carvão CC1 e do resíduo CDR em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) em função da temperatura.

O efeito descrito no parágrafo anterior não se observa tão nitidamente nos ensaios com as lamas BG1 e BG2, referidas nos pontos seguintes, talvez porque a maior quantidade de  $\text{NH}_3$  libertada durante a volatilização das lamas maximiza o efeito da redução homogénea do  $\text{NO}_x$ , tornando mais discreto o efeito do carbonizado do carvão.

Ao longo da zona livre acima do leito, a concentração de  $\text{NH}_3$  deverá aumentar com o incremento da fracção de CDR no combustível, uma vez que este liberta maiores quantidades de  $\text{NH}_3$  durante a volatilização (Figura 4.53). Assim, no caso da mono-combustão do CDR, entre a cota 0,5 e 1,6 m verifica-se uma redução mais acentuada da conversão do azoto a  $\text{NO}_x$  relativamente aos outros ensaios.

Ao longo do reactor verifica-se que a formação do  $\text{N}_2\text{O}$  se sobrepõe à sua destruição durante a combustão do carvão CC1 e da mistura 70%CC1+30%CDR. Por outro lado, com o incremento da fracção de CDR no combustível reduz-se a produção do  $\text{N}_2\text{O}$ , até ser nula para a combustão de 100 % de CDR. Estes dois efeitos podem ser observados na Figura 4.54.

À semelhança do que acontece durante a co-combustão com as lamas BG1 e BG2, o CDR tem um teor em cálcio mais elevado que o carvão CC1 (cerca de 4 vezes) e deste modo, a catálise da reacção de redução do HCN a  $\text{NH}_3$ , ou a  $\text{N}_2$ , é favorecida para maiores percentagens de CDR na mistura, de acordo com o mecanismo ilustrado na Figura 2.3. Por outro lado, o resíduo CDR tem um teor mais elevado em matéria volátil do que o carvão CC1 (Quadro 3.14), mas tanto a fracção de N-combustível correspondente como a quantidade de HCN libertada durante a sua volatilização são inferiores (Figuras 4.53 e 4.18).

Outro facto relevante é que a temperatura sofre um incremento significativo entre as cotas 0,5 e 3,0 m com o aumento da percentagem de CDR no combustível (Figura 4.50). Portanto, a conversão do HCN desloca-se no sentido de produção de  $\text{NO}_x$  em detrimento de  $\text{N}_2\text{O}$  por um lado, e por outro lado, existe uma maior decomposição térmica do  $\text{N}_2\text{O}$  formado quando a fracção de CDR no combustível aumenta.

No caso de resíduos com baixo teor em carbono fixo e baixa retenção de azoto no carbonizado, a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  ocorre fundamentalmente em fase homogénea por combustão da matéria volátil. A introdução progressiva de CDR na mistura provoca uma diminuição na conversão de N-combustível a  $\text{N}_2\text{O}$ , até o seu valor se anular para 100 % de CDR (Figuras 4.54 e 4.55).



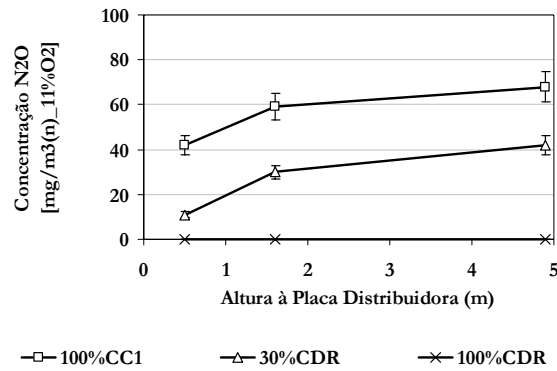


Figura 4.54 – Concentração de  $N_2O$  formado durante a combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR em função da altura do reactor.

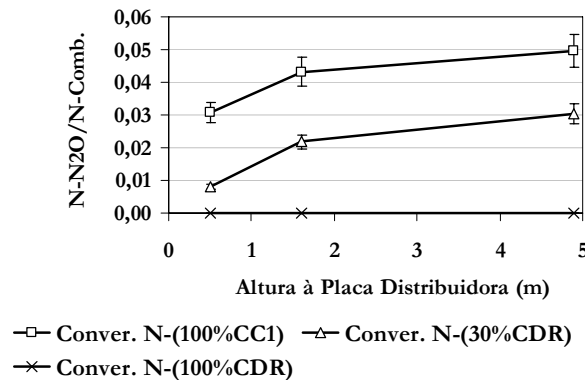


Figura 4.55 – Conversão do N-combustível em  $N_2O$  durante a combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR em função da altura do reactor.

A queima de frações sucessivamente maiores de CDR origina concentrações maiores de CO à cota 0,5 m acima da placa distribuidora, como se pode observar na Figura 4.56. A presença de maior quantidade de espécies combustíveis voláteis, demonstrada também por concentrações mais elevadas de COV registadas com o incremento da percentagem de CDR, leva a uma combustão mais intensa nesta zona, traduzindo-se nos maiores valores de temperaturas observadas na Figura 4.50. Por outro lado, as temperaturas mais elevadas alcançadas durante a combustão do CDR, permitiram uma combustão mais completa, oxidando o CO e os COV ao longo do reactor, relativamente à combustão do carvão CC1.

A introdução de resíduo CDR com o combustível, origina grandes alterações no perfil das emissões de  $SO_2$ . O CDR tem um teor em enxofre três vezes menor que o carvão CC1 e tem também um teor em cálcio cerca de 3 a 4 vezes maior. Deste modo, existe uma tendência para

uma produção menor de  $\text{SO}_2$  e, de facto, verifica-se esta situação na Figura 4.56. Verifica-se também que a adição de 30 % (m/m) de CDR ao carvão CC1 promove um aumento de concentração de  $\text{SO}_2$ , entre as cotas 0,5 e 1,6 m, devido ao aumento de temperatura, o qual promove alguma libertação do  $\text{SO}_2$  previamente retido no cálcio. Com o arrefecimento da temperatura ao longo do reactor, o  $\text{SO}_2$  libertado é novamente parcialmente adsorvido, o que pode ser confirmado na Figura 4.58, face à presença de enxofre nas cinzas dos ciclones. A combustão de 100 % de CDR ocorre em condições em que o valor da razão molar Ca/S é de 18, o que promove a adsorção completa do  $\text{SO}_2$  formado (Figura 4.58).

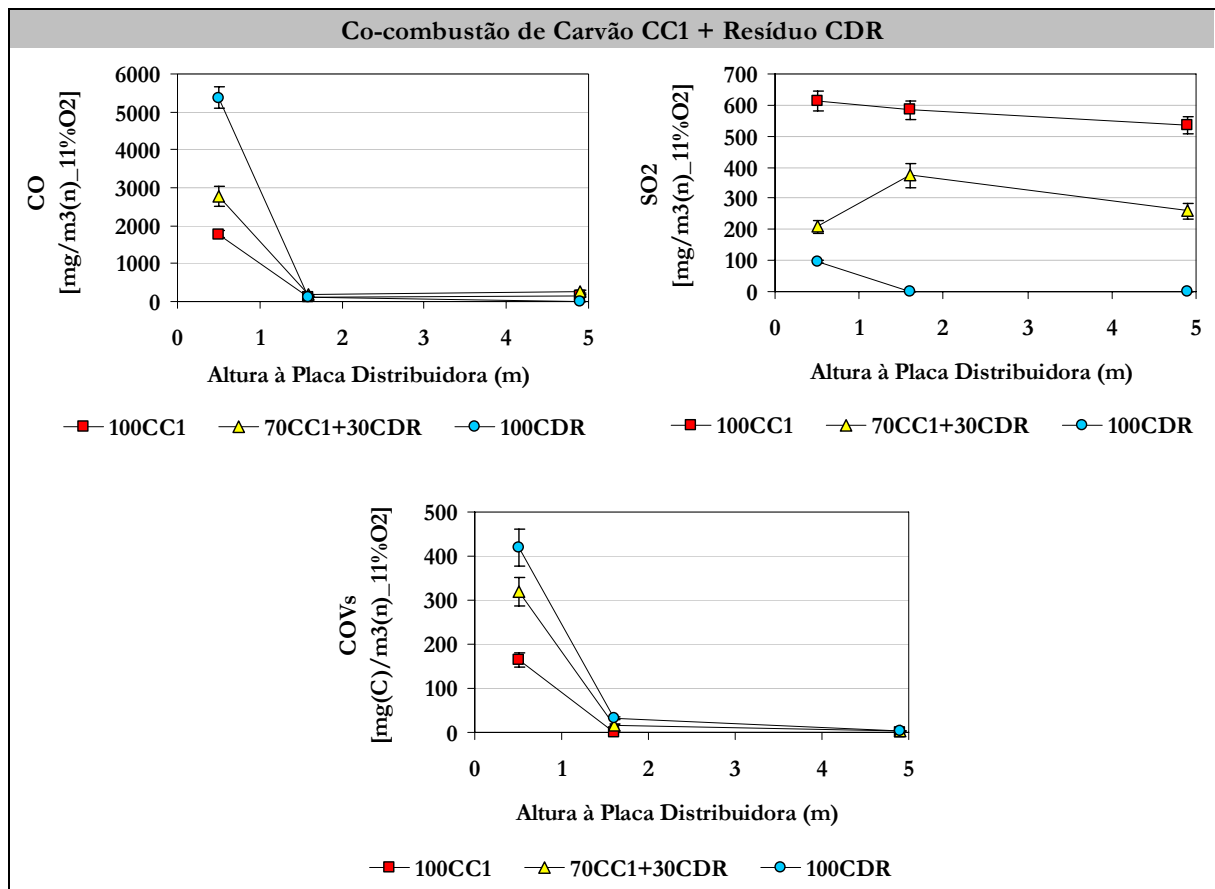


Figura 4.56 – Efeito da adição de CRD nas concentrações de CO, SO<sub>2</sub> e COV em função da altura do reactor.

A introdução de resíduo CDR origina um menor impacte ambiental em termos das emissões gasosas para a atmosfera de NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e CO, como é possível verificar na Figura 4.57. A emissão global de NO<sub>x</sub> decresce em cerca de 40 %, com a adição de 30 % em massa de CDR, mas mantém-se praticamente inalterada com o incremento da fracção de CDR para os 100 % (m/m). As concentrações de N<sub>2</sub>O e de SO<sub>2</sub> também diminuem em cerca de 40 % com a adição de 30 % de CDR, mas continuam a diminuir com o incremento de CDR no combustível, até atingirem valores abaixo do limite de detecção dos instrumentos utilizados.

Por outro lado, a emissão global de CO aumenta com a introdução de 30 % em massa de CDR com o combustível. Isto é devido ao maior teor em matéria volátil introduzido que, devido a uma má mistura com o ar de combustão, ou a temperaturas insuficientes, ou ainda, a baixos tempos de residência àquelas temperaturas, não atinge uma combustão completa. No entanto, durante a combustão de 100 % de CDR, a concentração de CO emitida baixa consideravelmente para valores próximos do limite de detecção. O aumento da temperatura na zona livre acima do leito durante a combustão de fracções elevadas de CDR no combustível e uma fracção maior de ar secundário parecem ser suficientes para promover a queima completa dos voláteis libertados.

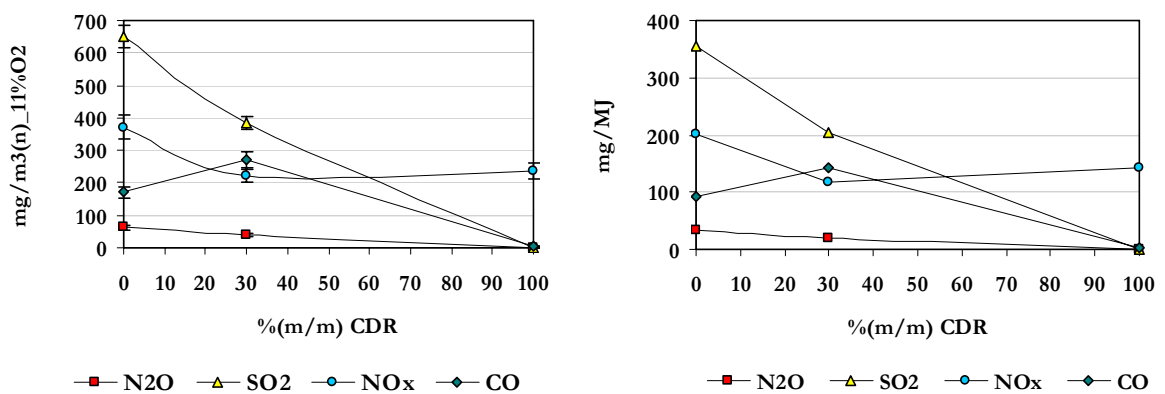


Figura 4.57– Emissões finais em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de CDR no combustível.

Na Figura 4.58 pode ser observado que, com o incremento da fracção de CDR no combustível, uma quantidade relativa sucessivamente maior de enxofre fica retido na forma de  $\text{CaSO}_4$  nas cinzas produzidas. Assim, a diminuição das emissões de  $\text{SO}_2$ , verificada com o incremento do CDR no combustível, não se fica só a dever ao menor teor em enxofre do CDR relativamente ao carvão CC1, mas também à sua maior retenção nas cinzas.

Relativamente aos valores de emissão global de partículas, HCl e Hg, pode ser observado no Quadro 4.13 a influência da adição de resíduo CDR ao combustível. Verifica-se que existe um incremento na concentração de partículas e HCl nos gases libertados, com o aumento da fracção de CDR no combustível. Na combustão de 100 % de CDR, a emissão de partículas aumenta para cerca do dobro, relativamente ao ensaio com 100 % de carvão CC1, o que leva a concluir que existe uma maior formação e arraste de partículas finas ( $< 5 \mu\text{m}$ ).

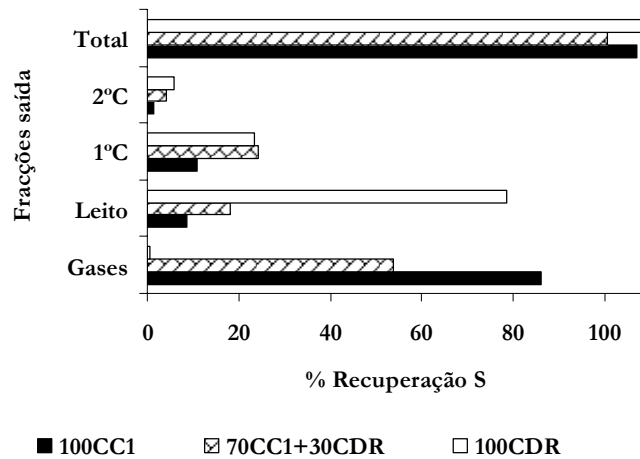


Figura 4.58– Influência da adição de CDR na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Quadro 4.13 – Valores de Emissão para a atmosfera de poluentes gasosos resultantes da combustão do carvão CC1 e do resíduo CDR expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O<sub>2</sub> nos gases de combustão.

Emissões	[mg/m <sup>3</sup> (n)] para 11 % O <sub>2</sub>						
	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	COV	Partículas	HCl	Hg
<b>100CC1</b>	171	371	651	1	152 ± 23	17	8,9 x 10 <sup>-3</sup> (*)
<b>70CC1+30CDR</b>	269	223	386	2	210 ± 32	114	8,6 x 10 <sup>-3</sup> (*)
<b>100CDR</b>	5	236	1	2	338 ± 51	189	10,7 x 10 <sup>-3</sup> (*)

(\*) – valor máximo, por estimativa, recorrendo a um balanço de massa.

Por outro lado, devido ao facto de possuir um teor em cloro cerca de 15 a 16 vezes superior, o CDR origina também uma emissão de HCl cerca de 11 vezes maior que o carvão CC1. Tal significa que parte do cloro fica também retido nas cinzas, principalmente nas cinzas capturadas nos ciclones. De facto, como se observa na Figura 4.59, enquanto que mais de 60 % do cloro é emitido para atmosfera, durante a combustão do carvão CC1, no caso da combustão do CDR apenas cerca de 30 % do cloro do combustível é emitido, ficando o resto retido nas cinzas.

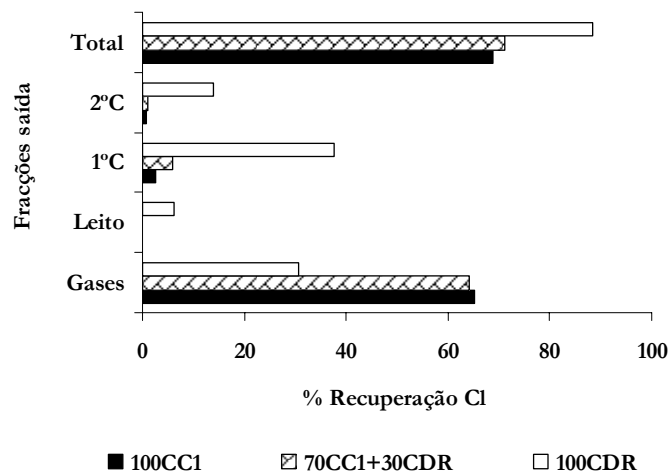


Figura 4.59 – Influência da adição de CDR na distribuição do cloro nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Este resíduo tem um teor em mercúrio cerca de 30 % menor do que o carvão CC1 e parece apresentar, uma emissão de mercúrio para a atmosfera semelhante. No entanto, o mercúrio não foi medido directamente na chaminé; o valor desta emissão foi calculado com base na diferença de mercúrio que entra com o combustível e aquele encontrado nas cinzas.

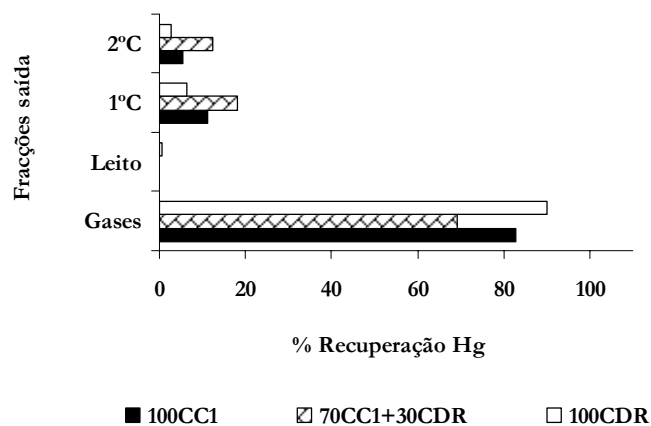


Figura 4.60– Influência da adição de CDR na distribuição do mercúrio nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Consultando a figura 4.60 conclui-se que o mercúrio praticamente não fica retido nas cinzas do leito, possivelmente devido ao facto de se terem temperaturas elevadas e longo tempo de residência para as partículas. No entanto, com o arrefecimento ao longo do reactor, as cinzas dos ciclones parecem conseguir reter parte do mercúrio da fase gasosa, sendo as cinzas resultantes da combustão de 100 % de CDR as que apresentam menor capacidade de retenção. Este facto pode dever-se, em parte, ao teor mais reduzido em material não queimado das

cinzas (veja-se Figura 4.66 e Quadro 4.15). A retenção verificada poderá dever-se à reacção do mercúrio com o cloro introduzido com o CDR para se formar  $\text{HgCl}_2$ . Por outro lado, parece existir um aumento na retenção do mercúrio pelas cinzas resultantes da combustão de 30 % (m/m) de CDR. Estas cinzas ainda apresentam um teor considerável em carbono não queimado, que poderá funcionar como adsorvente, existindo a possibilidade de retenção do mercúrio sob a forma de  $\text{HgCl}_2$ , dada a quantidade ainda apreciável de cloro introduzida com o combustível.

Em relação à emissão global de  $\text{CO}_2$ , pode ser observado na Figura 4.61 que, com o incremento da fracção de CDR no combustível, produzem-se maiores quantidades daquele gás por unidade de energia libertada. No entanto, note-se que para uma adição de 30 % em massa de CDR ao combustível, cerca de 24 % do  $\text{CO}_2$  produzido provém da combustão do resíduo, substituindo cerca de 21 % do  $\text{CO}_2$  emitido de origem fóssil.

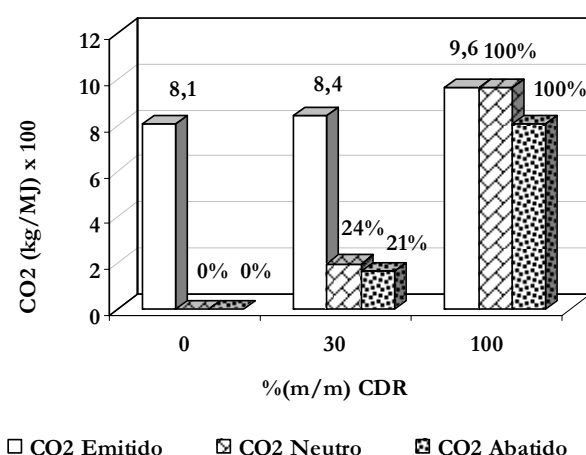


Figura 4.61 – Influência da adição de CDR na emissão de  $\text{CO}_2$  por unidade de energia.

A eficiência da conversão do combustível, dada na Figura 4.62 através da conversão do carbono, aumenta com a introdução de quantidades crescentes de resíduo CDR. As diferenças que se verificam na Figura 4.62 poderão ser explicadas pela ocorrência de temperaturas mais elevadas na zona livre acima do leito durante a combustão de maiores quantidades de resíduo, e por as partículas de carbonizado demonstrarem maiores taxas de reactividade comparativamente às demonstradas pelas partículas de carvão na reacção com o oxigénio.

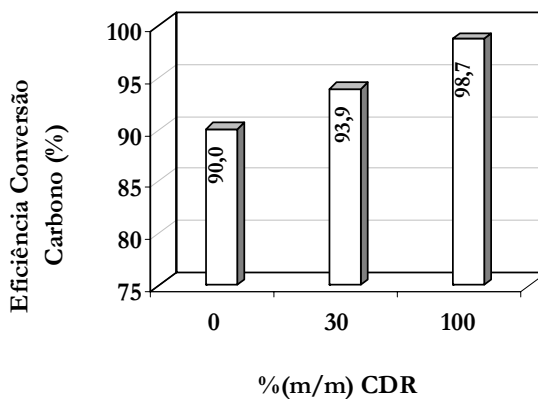


Figura 4.62 – Influência da percentagem de CDR no combustível na eficiência da conversão de carbono (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.3.4 Influência da adição de cálcio nas emissões gasosas

Como se pode verificar na Figura 4.63, a adição de cálcio tem um efeito negativo na formação de N<sub>2</sub>O. A conversão do N-combustível a N<sub>2</sub>O diminui significativamente com a adição de cálcio num valor de razão molar Ca/S = 2,5. O mesmo tipo de resultados foram obtidos durante os ensaios de co-combustão do carvão US com a lama BG1. Por outro lado, a conversão do N-combustível a NO<sub>x</sub> aumenta em toda a extensão do reactor com a adição de cálcio, uma vez que o CaO formado é apontado como um catalisador bastante activo na oxidação do HCN, e também do NH<sub>3</sub>, a NO.

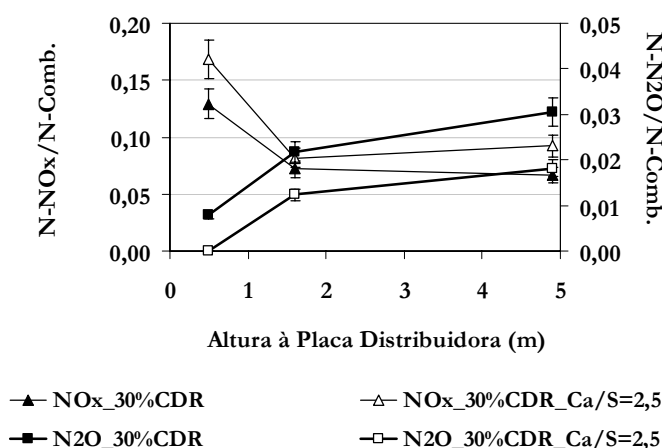


Figura 4.63 – Efeito da adição de calcário na conversão do N-combustível em NO<sub>x</sub> e N<sub>2</sub>O durante a co-combustão da mistura 70%CC1+30%CDR em função da altura do reactor.

A adição de cálcio, num valor de razão molar Ca/S = 2,5 para a retenção de SO<sub>2</sub>, promove também a diminuição da concentração de CO à cota 0,5m, como se observa na Figura 4.64.

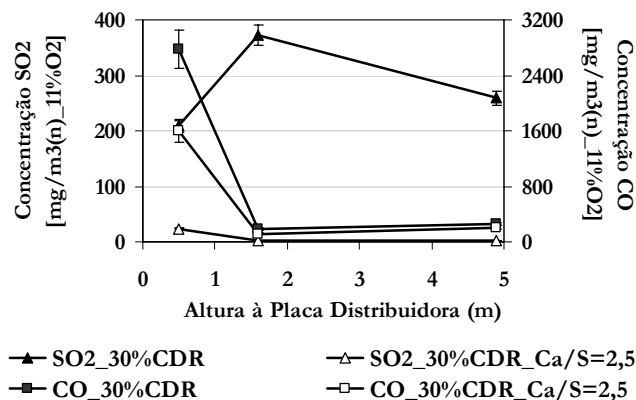


Figura 4.64– Efeito da adição de cálcio ( $\text{Ca}/\text{S} = 2,5$ ) nas concentrações de CO e  $\text{SO}_2$  em função da altura do reactor.

Possivelmente o cálcio estará a catalisar directamente a reacção de oxidação do CO a  $\text{CO}_2$ . Outra hipótese resume-se ao facto da presença de  $\text{SO}_2$  promover a recombinação de radicais livres, em que a reacção de oxidação do CO necessita da presença desses mesmos radicais, pelo que se existe uma redução da concentração de  $\text{SO}_2$ , a concentração de radicais aumenta promovendo a oxidação do CO.

O impacto da adição de cálcio nas emissões gasosas globais pode ser observado na Figura 4.65. Das espécies gasosas CO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  apenas esta última sofreu um agravamento. No entanto, o aumento verificado na emissão de  $\text{NO}_x$ , que representou cerca de 24 % em termos relativos, poderia ser facilmente controlado com a adição de uma fracção maior de resíduo, ou recorrendo a um menor excesso de ar.

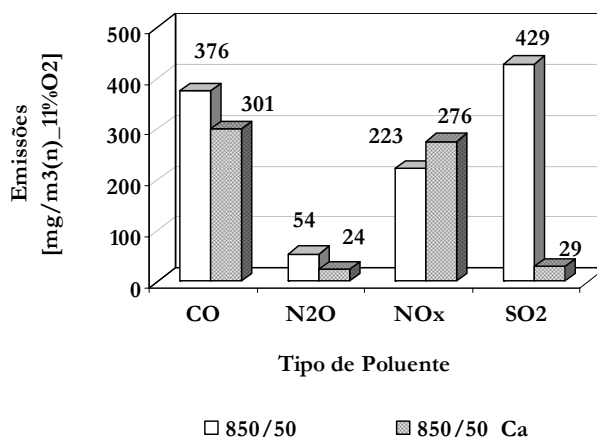


Figura 4.65– Influência da adição de cálcio nas emissões globais durante a combustão da mistura 70%CCl+30%CDR (temperatura = 850 °C, excesso de ar = 50 %).



#### 4.4.3.5 Influência da adição de CDR na produção de cinzas

A introdução de resíduo CDR no combustível não altera, significativamente, os tamanhos médios das diversas fracções de cinzas produzidas, como se pode observar no Quadro 4.14.

Quadro 4.14 – Diâmetro médio das cinzas obtidas dado por  $d_{50}$ .

Tipo de cinza	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )		
	100%CC1	70%CC1+30%CDR	100%CDR
Leito	301 $\pm$ 15	309 $\pm$ 15	310 $\pm$ 15
1º Ciclone	81 $\pm$ 8	92 $\pm$ 9	95 $\pm$ 9
2º Ciclone	9,9 $\pm$ 0,5	8,6 $\pm$ 0,4	8,4 $\pm$ 0,4

No Quadro 4.15 são apresentados os teores em carbono, enxofre e cloro das diversas cinzas obtidas nos ensaios de combustão do carvão CC1 e resíduo CDR. O teor em carbono nas cinzas decresce com a introdução do CDR. No entanto, os teores em enxofre e, principalmente, em cloro, aumentam significativamente. Deste modo, os teores em cloro das cinzas obtidas no 1º e 2º ciclones, durante a combustão de 100 % de CDR, são impeditivos da sua utilização na indústria cimenteira (Quadro 4.11). As mesmas cinzas, resultantes da combustão da mistura, apresentam-se como estando no limite daqueles parâmetros.

Quadro 4.15 – Teores de C, S e Cl nas cinzas obtidas (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

	%(m/m)	Leito	1º Ciclone	2º Ciclone
100CC1	C	0,75	38,7	43,6
	S	< LQ=0,1	0,7	0,6
	Cl	2,1 x 10 <sup>-4</sup>	1,1 x 10 <sup>-2</sup>	1,8 x 10 <sup>-2</sup>
70CC1+30CDR	C	< LQ=0,6	20,6	15,0
	S	0,2	0,9	1,2
	Cl	7,4 x 10 <sup>-2</sup>	9,8 x 10 <sup>-2</sup>	0,12
100CDR	C	< LQ=0,6	1,0	1,0
	S	< LQ=0,1	0,7	1,1
	Cl	4,9 x 10 <sup>-2</sup>	4,0	8,1

Nota: LQ – Limite de Quantificação

A quantidade de finos não parece ser influenciado significativamente pela adição de CDR, pelo menos a avaliar pelos valores dos diâmetros médios obtidos (Quadro 4.14). Por outro

lado, maiores quantidades de cinzas finas ( $< 10\mu\text{m}$ ) poderiam ser retidas no 2º ciclone, recirculando-se as cinzas do 1º ciclone.

Embora os diâmetros médios das cinzas de cada fracção não tenham sofrido alterações significativas com a adição de CDR, a quantidade relativa de cinzas produzidas no leito parece aumentar para fracções mais elevadas de resíduo no combustível, como se pode verificar na Figura 4.66 (a, b, c). Durante a combustão do carvão CC1 cerca de 30 % da cinza produzida fica retida no leito, enquanto que cerca de 60 % fica retida no 1º ciclone, contra 75 % e 20 % respectivamente, para o CDR. Isto significa que o resíduo tende a produzir maior quantidade relativa de cinzas de diâmetro médio de  $310\ \mu\text{m}$ . Por outro lado, não contabilizando a massa de cinzas correspondente ao material orgânico não queimado, a combustão do carvão CC1 parece originar menor quantidade de cinzas por unidade de energia, relativamente à combustão do CDR, facto que pode ser justificado pelo seu menor teor em cinzas por unidade de energia.

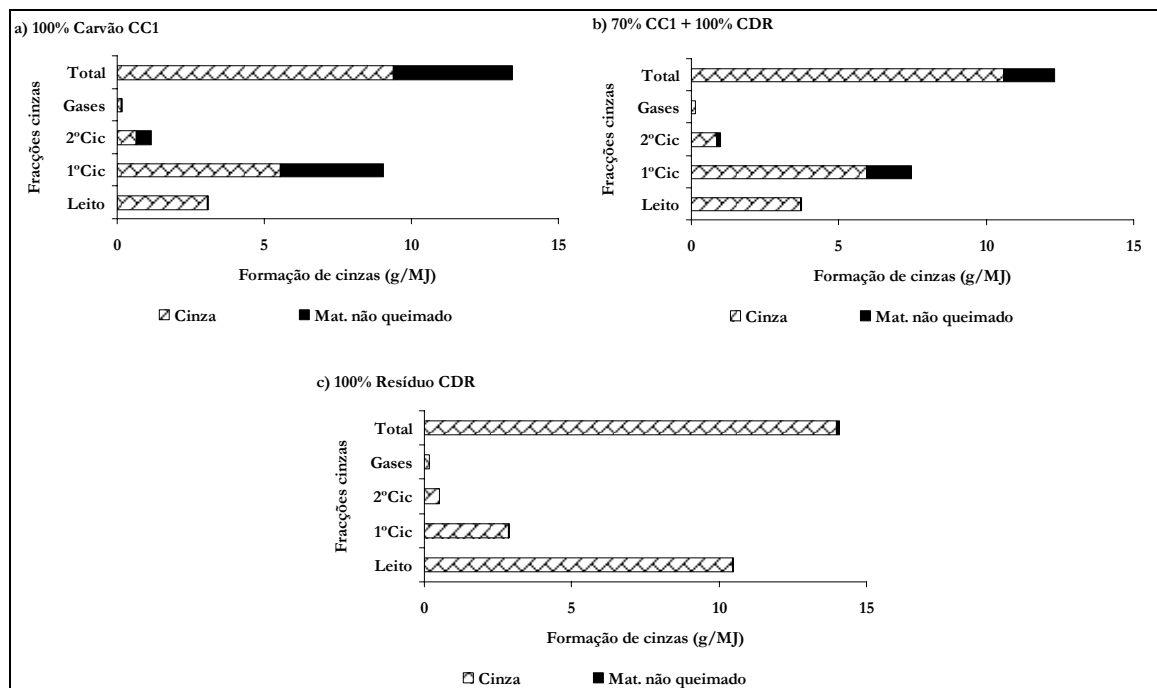


Figura 4.66 – Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão CC1 e resíduo CDR (temperatura =  $850\ ^\circ\text{C}$ ; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.4 Combustão do carvão US e do resíduo BG1

O estudo da combustão da mistura destes dois combustíveis foi efectuado no âmbito de um projecto comunitário (ref. JOR3-CT97-0170). O projecto tinha como objectivo melhorar os modelos de volatilização de combustíveis sólidos, quer seja na combustão de carvão, quer a de resíduos. Deste modo, foram escolhidos dois carvões com diferentes valores de teor em matéria volátil (US e JW) e dois resíduos (BG1 e SR). A escolha das misturas obedeceu às seguintes características: poder calorífico superior a 20 MJ/kg; diferente conteúdo em matéria volátil, mas superior a 35 % e diferentes velocidades de volatilização.

##### 4.4.4.1 Considerações sobre a alimentação

A alimentação do resíduo BG1 não apresentou qualquer tipo de problema. Embora seja derivado de uma lama de ETAR trata-se de um material granulado e pré-seco, cuja massa volúmica ( $600-700 \text{ kg/m}^3$ ) é de grandeza semelhante à do carvão betuminoso. Deste modo, obtiveram-se perfis de temperatura e emissões estáveis durante os estudos de combustão e co-combustão do carvão US e do resíduo BG1.

A única preocupação derivada da alimentação deste resíduo, nos ensaios com 100 % de BG1, residiu na acumulação de uma grande quantidade de cinzas (cerca de 40 a 50 % em massa da alimentação) na zona do leito, devido ao tamanho e rigidez da estrutura dos grânulos. Este facto levou à necessidade de efectuar frequentes descargas parciais do leito, para compensar a acumulação. Deste modo, optou-se por reduzir a alimentação a um valor mínimo, nos ensaios com 100 % BG1, por forma a permitir uma operação contínua e auto-sustentada, o que correspondeu a uma redução em cerca 40 a 50 % da potência térmica utilizada na combustão do carvão US, para minimizar a acumulação de grânulos de dimensões bastante maiores que as partículas de areia do leito e evitar a ocorrência de desfluidização. Esta preocupação veio a revelar-se infundamentada, uma vez que para velocidades de fluidização superiores e utilizadas com a lama BG2, na ordem de 1 m/s à temperatura de combustão, se verificou que a agitação do leito era suficiente para desfazer gradualmente os grânulos.

##### 4.4.4.2 Considerações sobre o perfil de temperaturas

A alimentação de fracções sucessivamente maiores de BG1 parece diminuir a temperatura na zona livre acima do leito, como se pode observar na Figura 4.67. No entanto, esta diminuição também está relacionada com a menor entrada de energia térmica acima referida.

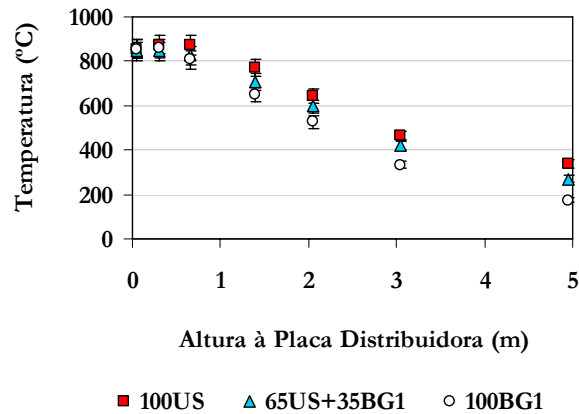


Figura 4.67 – Influência da percentagem (m/m) de BG1 no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Neste estudo de co-combustão do carvão US e da lama BG1 testou-se, também, o efeito da recirculação das cinzas capturadas no 1º ciclone na eficiência da conversão do combustível e emissões gasosas. O seu efeito no perfil de temperaturas pode ser observado na Figura 4.68. A recirculação de cinzas do 1º ciclone parece resultar em maiores temperaturas na zona livre acima do leito, naturalmente relacionadas com a presença de maiores quantidades de combustível sob a forma de pequenas partículas quentes de diâmetro de cerca de 100  $\mu\text{m}$ , cuja queima fornece uma energia térmica suplementar. No ensaio sem recirculação de cinzas o teor de carbono nas cinzas, capturadas no primeiro ciclone, era de cerca de 45 % em massa.

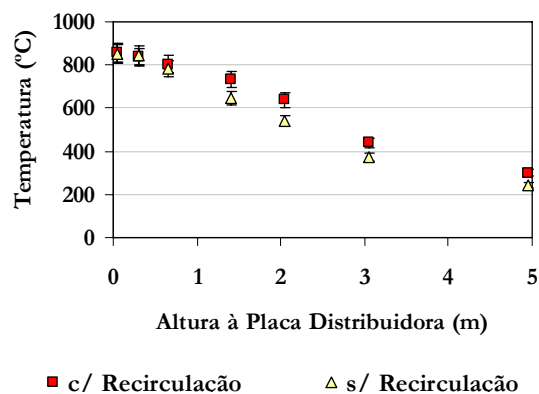


Figura 4.68 – Influência da recirculação de cinzas no perfil de temperatura do reactor LFP (combustível: 85%US+15%BG1; temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.4.3 Influência da adição de BG1 nas emissões gasosas

Devido ao facto de o teor de azoto do resíduo BG1 ser cerca do dobro do valor apresentado pelo carvão US, poder-se-ia esperar um agravamento na emissão de  $\text{NO}_x$  durante a queima de

fracções sucessivamente maiores de BG1 no combustível. No entanto, como se pode observar na Figura 4.69, a concentração final de  $\text{NO}_x$  formada com o BG1 foi inferior à verificada com o carvão US. Tal facto poderá atribuir-se à redução acentuada na concentração de  $\text{NO}_x$  ao longo da zona livre acima do leito, por reacção com o  $\text{NH}_3$  libertado durante a sua volatilização (Figuras 4.12 e 4.71), uma vez que, à cota 0,5 m, a concentração de  $\text{NO}_x$  é superior durante a combustão de 100 % de lama. A redução é mais intensa entre a cota 0,5 e 1,6 m devido à maior concentração de  $\text{NH}_3$  e maior temperatura nessa zona do reactor (Figura 4.67).

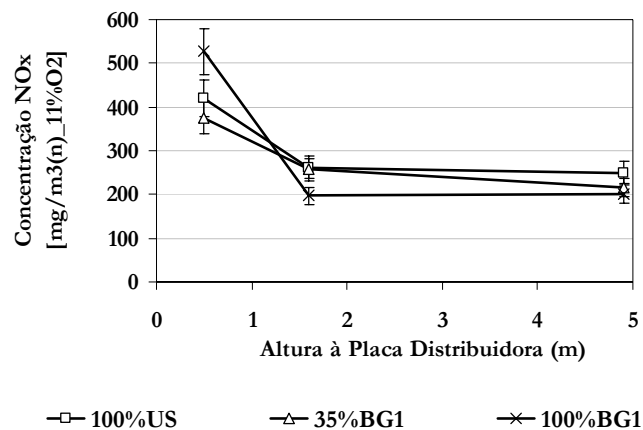


Figura 4.69 – Concentração de  $\text{NO}_x$  formado durante a combustão do carvão US e do resíduo BG1 em função da altura do reactor.

Assim, no caso da combustão da lama BG1, a conversão do N-combustível a  $\text{NO}_x$  apresenta valores bastante reduzidos, como se pode verificar na Figura 4.70. É interessante também verificar que, durante a combustão do carvão US, embora este não liberte uma quantidade significativa de  $\text{NH}_3$  durante a sua volatilização, existe também uma redução na concentração de  $\text{NO}_x$  ao longo do reactor, embora seja mais ténue. Neste caso, a redução poderá estar relacionada com uma maior elutriação de partículas de carbonizado, da zona do leito, facto confirmado pela maior retenção de partículas com elevado teor em carbono nos ciclones (Figura 4.85). O carbonizado apresenta tipicamente um potencial elevado para a redução dos óxidos de azoto.

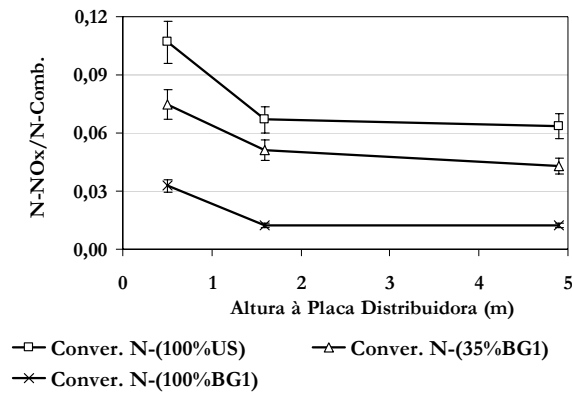


Figura 4.70 – Conversão do N-combustível em NO<sub>x</sub> durante a combustão do carvão US e do resíduo BG1 em função da altura do reator.

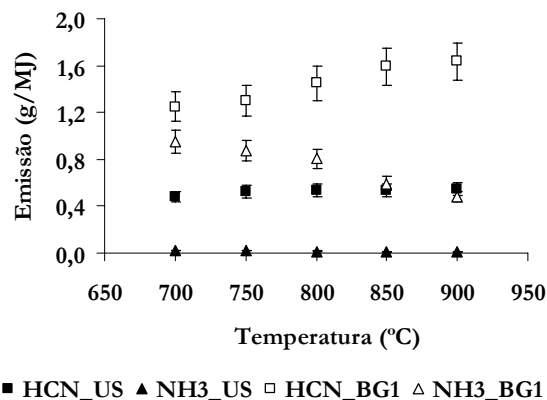


Figura 4.71 – Emissão específica de HCN e NH<sub>3</sub> durante a volatilização do carvão US e do resíduo BG1 em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) em função da temperatura.

Ao contrário do que sucede para o NO<sub>x</sub>, a concentração de N<sub>2</sub>O à saída do reator (cota 4,9 m) aumenta com o incremento da fracção de BG1 no combustível e também ao longo do reator, como se pode verificar na Figura 4.72. Com a lama BG1, aparentemente, só se forma N<sub>2</sub>O a partir da cota 0,5 m, ou seja, fora do leito. É preciso não esquecer que o carbonizado do BG1 retém muito pouco azoto e, conseqüentemente, a produção de óxidos de azoto dentro do leito fica logo à partida limitada.

Como se pode verificar na Figura 4.71, o resíduo BG1 apresenta uma emissão específica de HCN bastante superior à do carvão US, pelo que a formação homogénea de N<sub>2</sub>O é bastante mais favorecida com o primeiro combustível. No entanto, a conversão do HCN em N<sub>2</sub>O parece ser superior no caso do carvão, como se pode observar na Figura 4.73. O HCN libertado durante a volatilização do resíduo BG1 parece ser, pelo menos parcialmente, reduzido a N<sub>2</sub> ou a NH<sub>3</sub>. O teor em cálcio, presente em maior quantidade na lama, poderá

explicar em parte a menor conversão de HCN em  $N_2O$ , uma vez que o CaO formado catalisa a reacção de redução do HCN com o  $H_2$  e  $H_2O$ , via radicais H e OH, e a concentração destes radicais deverá ser maior durante a combustão da lama, devido ao seu maior teor em matéria volátil e maiores razões atómicas H/C e O/C, relativamente ao carvão. Por outro lado, o CaO também catalisa a reacção de oxidação do HCN a NO e de redução a  $N_2$  ficando, deste modo, menos HCN disponível para a oxidação a  $N_2O$ .

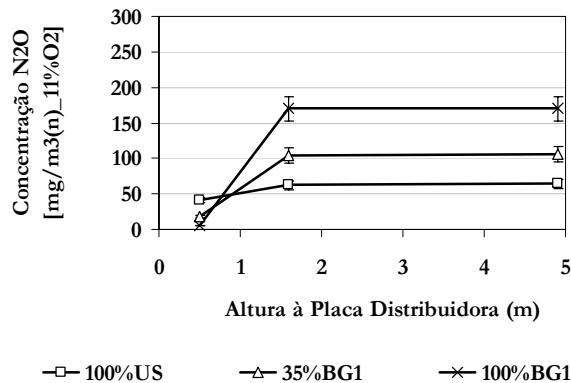


Figura 4.72 – Concentração de  $N_2O$  formado durante a combustão do carvão US e do resíduo BG1 em função da altura do reactor.

De facto o cálcio tem um papel relevante na diminuição da conversão do N-combustível a  $N_2O$ , como adiante se demonstra nos ensaios com adição de calcário (ver Figura 4.83).

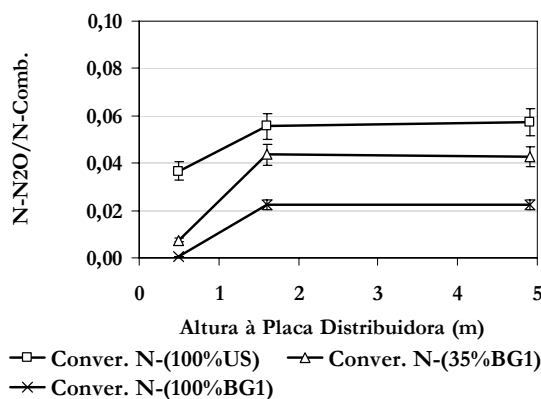


Figura 4.73 – Conversão do N-combustível em  $N_2O$  durante a combustão do carvão US e do resíduo BG1 em função da altura do reactor.

Com o incremento da quantidade de matéria volátil, introduzido por maiores fracções de lama BG1 no combustível, seria de esperar também um aumento na concentração de CO na zona livre imediatamente acima do leito, até porque se trata da zona onde o combustível entra no

reactor e inicia a volatilização. No entanto, como se observa na Figura 4.74 à cota de 0,5 m acima da placa distribuidora, a concentração de CO comporta-se precisamente ao contrário do esperado. Isto poderá estar relacionado com o facto de se ter operado a uma potência térmica inferior com a adição da lama e, conseqüentemente, uma menor velocidade de fluidização, o que se traduz em maiores tempos de residência dos gases no reactor. Deste modo, e tratanto-se de uma zona onde o CO é convertido rapidamente, a reacção de oxidação do CO tem mais tempo para se completar, originando as menores concentrações verificadas na sonda de amostragem à cota de 0,5 m. No entanto, devido ao facto de existir um teor mais elevado de voláteis na zona livre acima do leito e das temperaturas aí serem menores, durante a combustão de fracções maiores de BG1, a concentração de CO torna-se maior entre as cotas 1,6 e 4,9 m acima da placa distribuidora.

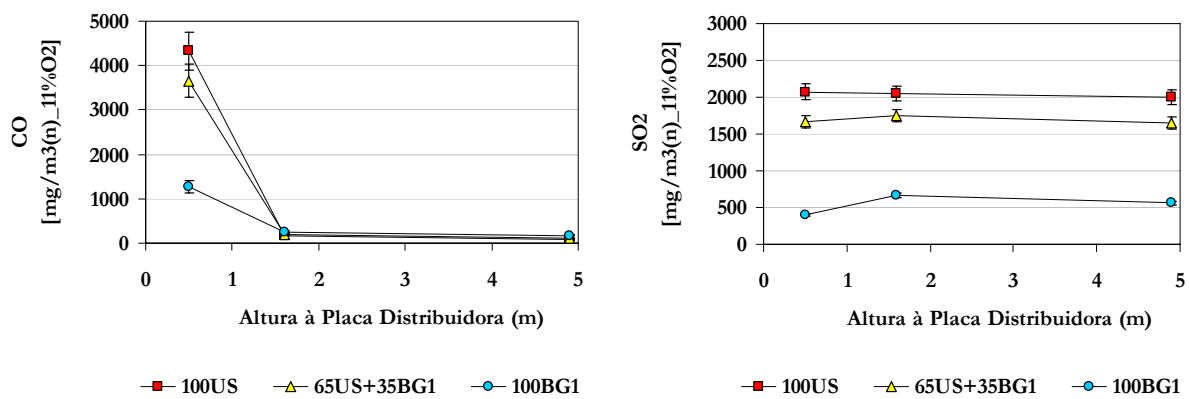


Figura 4.74 – Efeito da adição de BG1 nas concentrações de CO e SO<sub>2</sub> em função da altura do reactor.

A concentração de SO<sub>2</sub> diminui em toda a extensão da zona livre acima do leito com a introdução de uma quantidade crescente de lama no combustível, o que é de esperar face ao teor em enxofre no carvão US, que é cerca do triplo do da lama BG1. Outra observação interessante da Figura 4.74 é que o perfil de concentração de SO<sub>2</sub> ao longo do reactor, resultante da combustão da lama, é diferente daquele obtido com o carvão. Enquanto que, no caso do carvão a concentração de SO<sub>2</sub> não varia significativamente pois praticamente todo o enxofre é convertido até à cota de 0,5 m, no caso da lama ocorre um máximo de concentração à cota de 1,6 m. Este máximo na concentração do SO<sub>2</sub> poderá ser devido à maior fracção de enxofre volátil da lama e que ainda é convertida nesta zona do reactor.

Em termos de emissões globais para a atmosfera, com a adição de lama BG1 ao combustível decresceu a emissão de SO<sub>2</sub>. O valor da emissão de NO<sub>x</sub> manteve-se com a adição de 30 %



(m/m) de BG1 ao carvão US, mas aquela emissão decresceu significativamente quando se passou a queimar 100 % de resíduo BG1, como se demonstra na Figura 4.75. Por outro lado, as emissões de N<sub>2</sub>O e de CO aumentaram com a introdução de quantidades crescentes de BG1 no combustível.

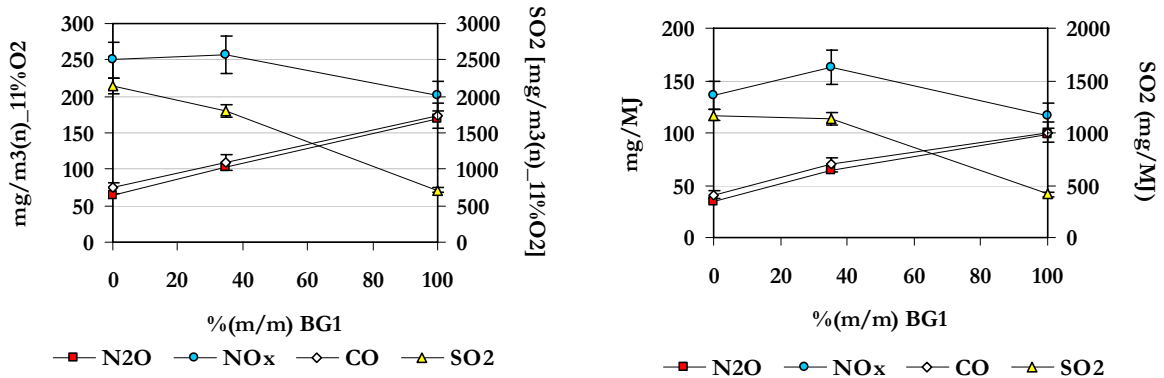


Figura 4.75– Emissões globais em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de BG1 no combustível.

A lama BG1 possui quase o dobro de teor em azoto do carvão US, o que levaria a esperar um aumento nas emissões de óxidos de azoto. A explicação para o decréscimo de NO<sub>x</sub> e o aumento de N<sub>2</sub>O com a adição de BG1 parece ser, no primeiro caso, pela maior quantidade de NH<sub>3</sub> produzido durante a volatilização da lama relativamente ao carvão; e, no segundo caso, pelo facto da lama libertar também maiores quantidades de HCN, o que favorece a sua oxidação e a formação de N<sub>2</sub>O.

A emissão de CO aumenta com o incremento da lama no combustível, porque as temperaturas médias na zona livre acima do leito decrescem como se mostrou atrás na Figura 4.75. Embora à cotade de 0,5 m o CO se apresente em concentrações menores com o incremento da percentagem de BG1, a verdade é que ao longo do resto do reactor, sob o efeito de temperaturas menores, a oxidação do CO torna-se mais lenta, resultando em emissões mais elevadas para a atmosfera.

Como se pode verificar na Figura 4.76, a emissão do SO<sub>2</sub> decresce porque, para além do menor teor em enxofre da lama, existe também uma maior retenção de enxofre nas cinzas do leito, com o incremento da fracção de BG1 no combustível. Cerca de 60 % do enxofre ficou retido nas cinzas obtidas no leito do ensaio com 100 % de BG1, contra menos de 20 % no caso do ensaio com 100 % de carvão. A lama BG1 possui um teor em cálcio cerca de 21

vezes superior ao do carvão US, apresentando um valor de razão molar Ca/S de 4,8 contra 0,08 do carvão e, portanto, era de esperar uma maior retenção. Para aquele valor de razão Ca/S seria de esperar um nível de retenção de 100 %, no entanto, cerca de 40 % do enxofre da lama ainda é emitido como SO<sub>2</sub>.

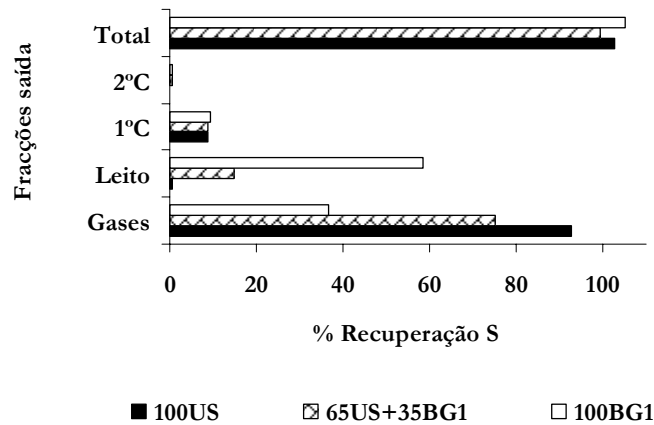


Figura 4.76– Influência da adição de BG1 na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %)

A análise do destino do cloro do combustível, cujos resultados são apresentados na Figura 4.77, permite concluir que durante a combustão do carvão praticamente todo o cloro passou para a fase gasosa, enquanto que apenas cerca de 50 % do cloro da lama teve aquele destino.

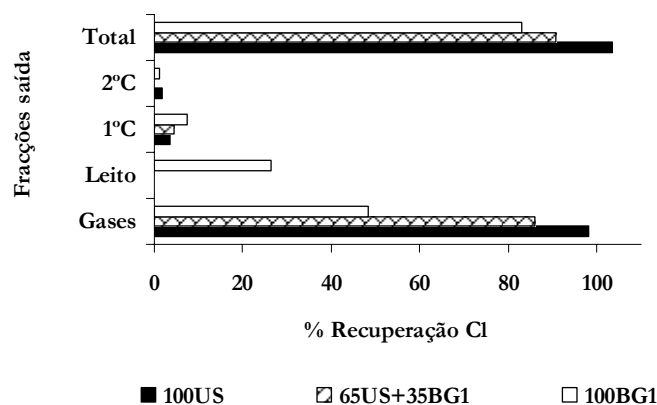


Figura 4.77– Influência da adição de BG1 na distribuição do cloro nas diversas fracções de saída (Temperatura = 850°C; Excesso de ar = 50%).

Verifica-se que as cinzas da lama BG1 retêm algum cloro e este acumula-se, neste caso particular, preferencialmente nas cinzas do leito, devido às menores velocidades de fluidização praticadas na combustão da lama, que originam menor elutriação de partículas, como se pode verificar na Figura 4.85 mais adiante.

Uma vez que as cinzas da lama BG1 têm uma capacidade maior para a retenção do cloro, o seu teor naquele elemento é superior ao do carvão. No entanto, a sua combustão produz uma emissão de HCl para a atmosfera cerca de 70 % maior do que no caso da combustão do carvão US, como se pode verificar no Quadro 4.16.

No caso do balanço de massa ao mercúrio do combustível, apenas se conseguiu recuperar cerca 60 % (m/m) da entrada no ensaio com a lama BG1 e menos de 80 % (m/m) durante a combustão do carvão US, como se observa na Figura 4.78. Em todo o caso, pode ser verificado que existe uma tendência para uma maior fracção do mercúrio ser emitido para a atmosfera com o aumento da percentagem de lama no combustível e, por outro lado, uma maior retenção do mercúrio com o aumento da percentagem de carvão. Poderão existir duas explicações para este fenómeno. A primeira está relacionada com o teor mais elevado de material não queimado nas cinzas obtidas durante a combustão de 100 % de carvão US, como se pode verificar mais adiante na Figura 4.85 e no Quadro 4.17. O carbono presente nas cinzas poderá funcionar como adsorvente do mercúrio [Malerius et al., 2001]. Outra explicação é o facto do carvão US apresentar um teor em enxofre muito elevado, cerca de 3 vezes superior ao da lama. Estudos recentes [Saenger et al., 1999 (a,b) e Lopes, 2002] mostram que a presença de concentrações elevadas de SO<sub>2</sub> influencia a emissão de Hg, contribuindo para uma maior retenção deste elemento, por adsorção e reacção com o ácido sulfúrico condensado e adsorvido sobre as cinzas dos ciclones durante o arrefecimento dos gases de combustão (ver Reacções R 2.74 a R 2.76).

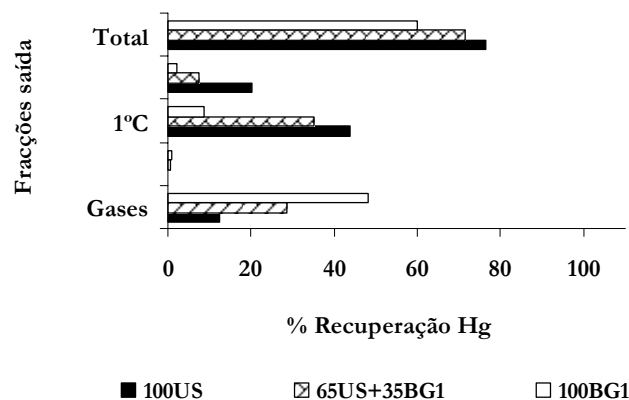


Figura 4.78– Influência da adição de BG1 na distribuição do mercúrio nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

A lama BG1 tem um teor em mercúrio cerca de 34 vezes superior ao do carvão US, logo justificam-se as maiores emissões para a atmosfera (ver Quadro 4.16).

A emissão de partículas também parece agravar-se com a introdução da lama na combustão, embora o aumento não seja significativo nas condições estudadas, para o intervalo de repetibilidade calculado, para isso contribuindo a menor velocidade de fluidização utilizada na combustão da lama.

*Quadro 4.16 – Valores de emissão para a atmosfera de poluentes gasosos resultantes da combustão do carvão CC2 e da lama BG2 expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O<sub>2</sub> nos gases de combustão.*

Emissões	[mg/m <sup>3</sup> (n)] para 11 % O <sub>2</sub>						
	Combustível	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	COVs	Partículas	HCl
<b>100US</b>	75	<b>250</b>	<b>2148</b>	n.d.	<b>119 ± 18</b>	29	6,0 x 10 <sup>-4</sup>
<b>65US+35BG1</b>	110	<b>257</b>	<b>1796</b>	n.d.	<b>138 ± 21</b>	32	1,9 x 10 <sup>-2</sup>
<b>100BG1</b>	<b>174</b>	201	<b>713</b>	n.d.	<b>149 ± 22</b>	<b>49</b>	<b>0,19</b>

n.d. – valor não determinado.

Os valores das emissões globais obtidas podem ser comparadas com os valores limite de emissão (VLE) apresentados no Quadro C.1 do Anexo C. Para facilitar a visualização Os valores que excedem o VLE estão representados a negrito e itálico. Da análise dos dados conclui-se que a opção pela co-combustão oferece benefícios relativamente à mono-combustão da lama, no que respeita ao nível de emissões de HCl e mercúrio, uma vez que permite cumprir os limites para aquelas emissões sem obrigar ao tratamento de gases de combustão. As emissões de NO<sub>x</sub> podem ser reduzidas controlando o excesso de ar, designadamente baixando de 50 % para 25 %, por exemplo. A emissão de SO<sub>2</sub> ultrapassou bastante o VLE, pelo que terá que ser equacionado um sistema de dessulfurização. Na combustão em leito fluidizado pode ser adicionado calcário directamente ao leito, para a adsorção do SO<sub>2</sub> formado e esta hipótese foi testada durante a co-combustão do carvão US com o resíduo BG1. Em relação à emissão de partículas teria que ser implementado um sistema de filtros ou um precipitador electrostático para conseguir cumprir o VLE imposto em qualquer das situações (combustão ou co-combustão).

A emissão de CO<sub>2</sub> por unidade de energia libertada é apresentada na Figura 4.79, onde se pode observar também o efeito da adição de resíduo BG1 durante a combustão. Adicionando cerca de 35 % de BG1 (m/m) ao carvão US conseguem-se obter cerca de 16 % das emissões

de CO<sub>2</sub>, como neutro, o que significa neste caso, evitar cerca de 18 % das emissões de CO<sub>2</sub> resultantes da combustão de 100 % de carvão US. Queimando 100 % de BG1 obtém-se uma redução de 100 % das emissões de CO<sub>2</sub> relativamente à combustão do carvão.

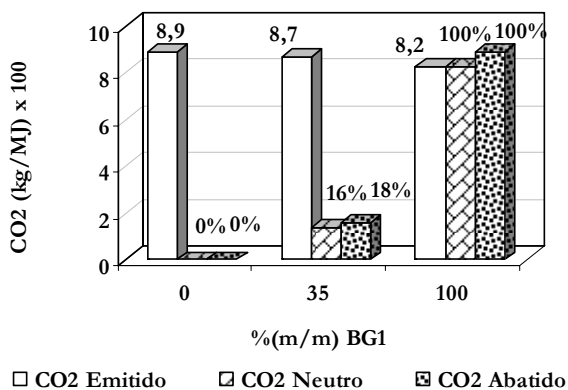


Figura 4.79 – Influência da adição de BG1 na emissão de CO<sub>2</sub> por unidade de energia.

A eficiência de combustão sofre um incremento durante a adição de fracções sucessivamente maiores de BG1 ao combustível, porque a conversão do carbono a CO<sub>2</sub> aumenta, como se pode verificar na Figura 4.80.

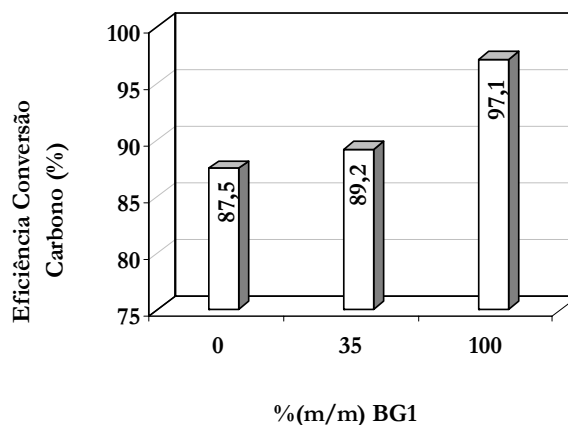


Figura 4.80 – Influência da percentagem de BG1 no combustível na eficiência da conversão de carbono (temperatura = 850 °C; excesso de ar= 50 %).

#### 4.4.4.4 Influência da recirculação de cinzas nas emissões gasosas

Neste estudo de co-combustão realizou-se um ensaio com uma mistura de 85 % (m/m) de carvão US e 15 % (m/m) de resíduo BG1, em que se optou por voltar a introduzir no sistema as cinzas capturadas no 1º ciclone, fazendo a sua alimentação acima do leito. Os resultados relevantes deste ensaio são apresentados nas Figuras 4.81 e 4.82

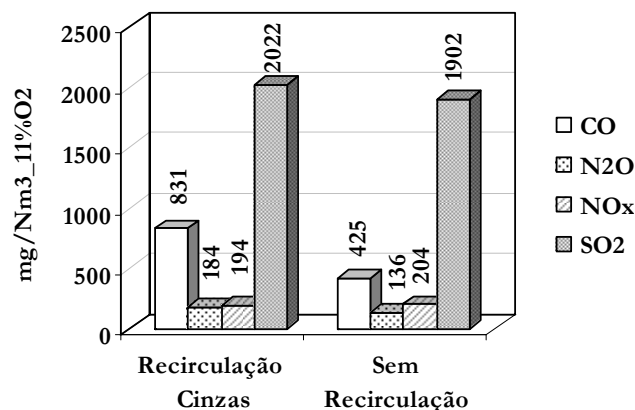


Figura 4.81– Influência da recirculação das cinzas nas emissões gasosas durante a co-combustão da mistura 85%US+15%BG2 (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 25 %).

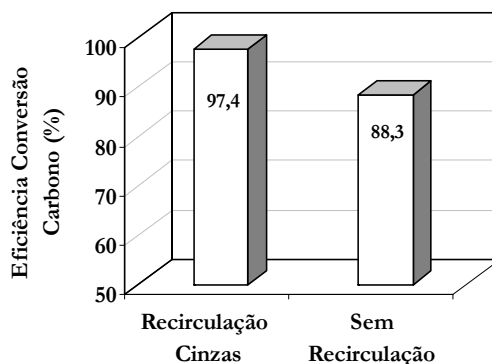


Figura 4.82 – Influência da recirculação das cinzas na eficiência de conversão de carbono durante a co-combustão da mistura 85%US+15%BG2.

As emissões gasosas de SO<sub>2</sub> e de NO<sub>x</sub> não variaram significativamente, mas as de CO e as de N<sub>2</sub>O aumentaram. As emissões de CO sofreram um incremento devido à maior carga de carbono introduzida com as cinzas na zona livre acima do leito e à dificuldade acrescida de criar uma mistura íntima com o ar. A principal vantagem da recirculação das cinzas é o aumento da eficiência de combustão, como se demonstra na Figura 4.82, pela maior conversão da matéria combustível, devido ao tempo de residência suplementar das partículas dentro do reactor.

#### 4.4.4.5 Influência da adição de cálcio nas emissões gasosas

A adição de calcário, para a adsorção do SO<sub>2</sub>, durante a co-combustão da mistura de 65%US+35%BG1 influenciou significativamente a conversão do N-combustível a N<sub>2</sub>O, como se pode verificar na Figura 4.83. Com o incremento do valor da razão molar Ca/S adicionado

ao combustível diminuiu-se a conversão do azoto a  $N_2O$ . Este facto vem demonstrar que o cálcio, contido numa quantidade apreciável na lama, é responsável pela diminuição da conversão do N-combustível a  $N_2O$ . A Figura 4.84 mostra o efeito do adição de cálcio nas emissões globais para a atmosfera. Tal como no caso da mistura de carvão CC1 com o resíduo CDR, apresentado no ponto 4.4.3.4, a emissão de CO,  $N_2O$  e de  $SO_2$  baixaram com a adição de um valor de razão molar Ca/S de 1,3. No entanto, a emissão de  $NO_x$  aumentou em cerca de 20 %. Assim, optou-se por realizar um ensaio com um valor de razão molar Ca/S de 2,5 e com menor excesso de ar, passando de 50 para 35 %. Como se pode verificar na Figura 4.84, a emissão de  $NO_x$  baixou significativamente e, mesmo para uma maior adição de cálcio, baixou cerca de 18 % em relação ao ensaio sem adição de calcário. Apenas a emissão de CO sofreu um agravamento relacionado com o menor teor de  $O_2$  disponível para a sua oxidação.

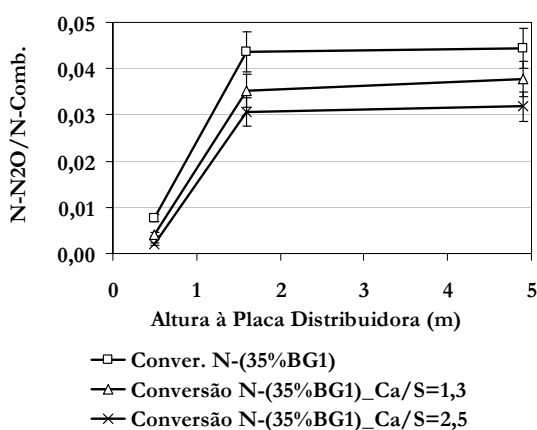


Figura 4.83 – Efeito da adição de calcário na conversão do N-combustível em  $N_2O$  durante a co-combustão da mistura 65%US+35%BG1 em função da altura do reactor.

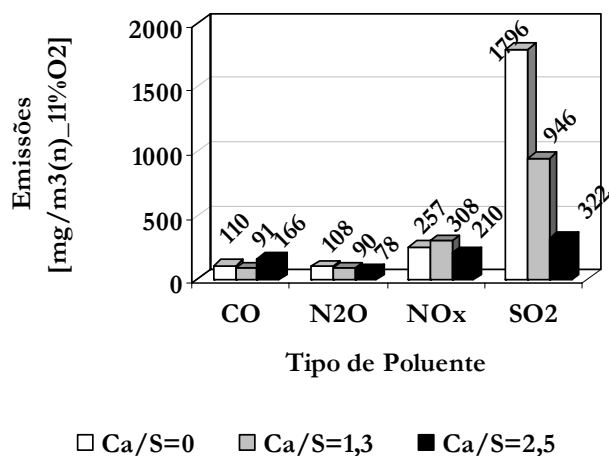


Figura 4.84 – Efeito da adição de calcário nas emissões globais de CO,  $N_2O$ ,  $NO_x$  e  $SO_2$  durante a co-combustão da mistura 65%US+35%BG1.

#### 4.4.4.6 Influência da adição de BG1 na produção de cinzas

Tanto o enxofre como o cloro têm tendência para ficarem retidos nas cinzas, em proporções crescentes com o incremento da fracção de lama no combustível. Deste modo, seria de esperar que as cinzas obtidas tivessem também maiores teores em enxofre e cloro. De facto, como se pode observar no Quadro 4.17, aqueles teores são maiores no ensaio com a lama relativamente ao ensaio com o carvão. No entanto, adicionando apenas 35%(m/m) de BG1 ao carvão US, os teores em cloro das cinzas do 1º e 2º ciclones parecem diminuir. Isto poderá estar relacionado com a menor quantidade de cinzas acumuladas nessas fracções durante a combustão de quantidades crescentes de lama (Figura 4.85).

Quadro 4.17 – Teores de carbono, enxofre e cloro nas cinzas obtidas (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

	% (m/m)	Leito	1º Ciclone	2º Ciclone
<b>100US</b>	<b>C</b>	0,13	58,1	26,5
	<b>S</b>	0,03	1,1	0,6
	<b>Cl</b>	<LD	0,12	0,68
<b>65US+35BG</b>	<b>C</b>	0,17	47,8	10,3
	<b>S</b>	0,59	1,2	0,93
	<b>Cl</b>	0,03	0,08	0,12
<b>100BG</b>	<b>C</b>	<LQ=0,6	7,4	4,2
	<b>S</b>	0,4	1,8	2,0
	<b>Cl</b>	0,28	3,0	3,8

**Nota:** LQ – Limite de Quantificação; LD – Limite de Detecção

As cinzas produzidas durante a combustão da lama acumulam-se preferencialmente na zona do leito, devido ao seu maior tamanho, o que, dado o elevado teor em cinzas da lama, obrigou a uma maior frequência de descargas durante o ensaio para assegurar uma fluidização correcta do leito.

Na Figura 4.85 pode-se observar ainda a diferença entre a produção total de cinzas e uma diminuição da quantidade de material não queimado, com o aumento da fracção de lama no combustível.



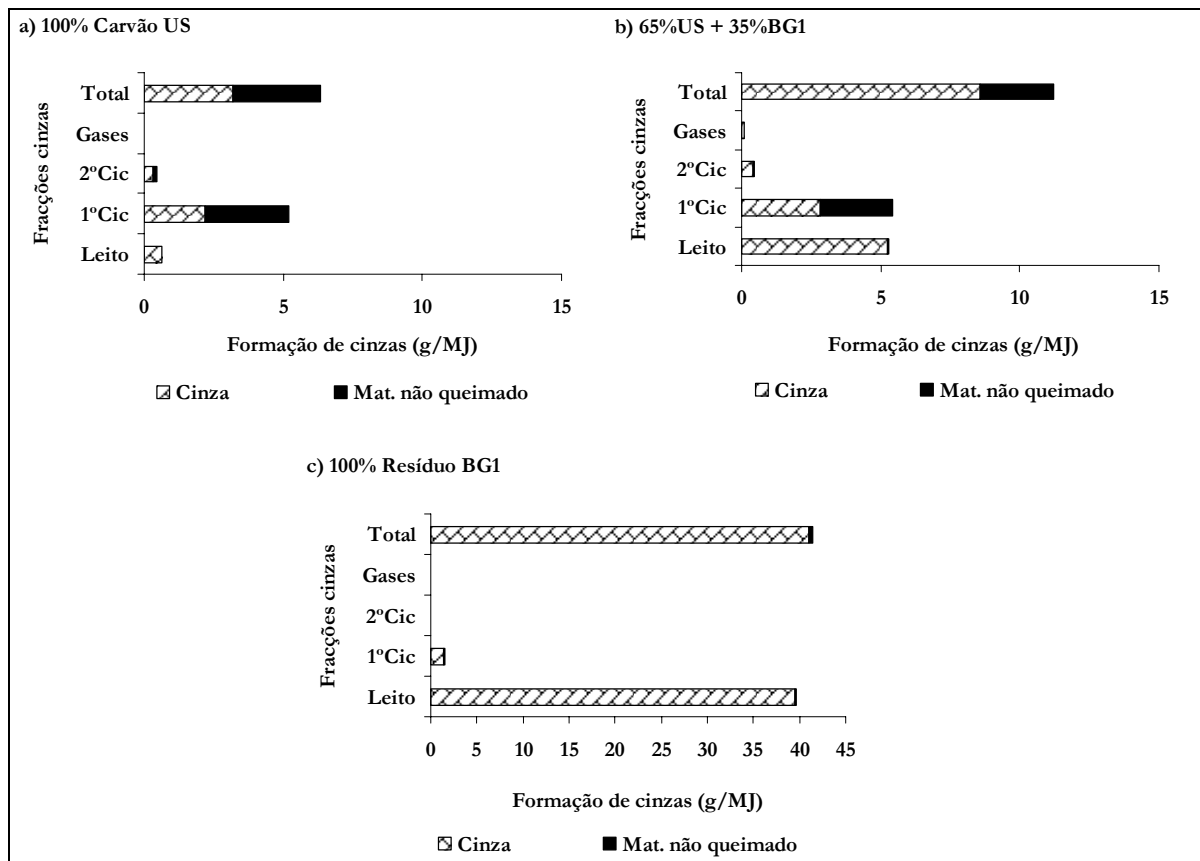


Figura 4.85 – Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão US e resíduo BG1 (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.5 Combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2

O estudo da combustão da mistura destes dois combustíveis foi efectuado no âmbito de um projecto comunitário (CECA - 7220/ PR/ 088). O projecto visou a análise do comportamento do mercúrio durante a co-combustão de carvão e de uma lama resultante de uma ETAR.

##### 4.4.5.1 Considerações sobre a alimentação

Ao contrário do que aconteceu no caso do resíduo BG1, desta vez não se limitou o caudal de alimentação da lama BG2, ou seja, a alimentação do BG2 correspondeu, praticamente, à entrada de carvão em termos térmicos. Não se registou nenhuma acumulação de cinzas granulares em quantidade suficiente para originar problemas de desfluidização do leito.

##### 4.4.5.2 Considerações sobre o perfil de temperaturas

O perfil de temperaturas médias obtido durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 é apresentado na Figura 4.86. Verifica-se que a adição de BG2 à combustão do carvão não introduz diferenças significativas ao longo de todo o reactor.

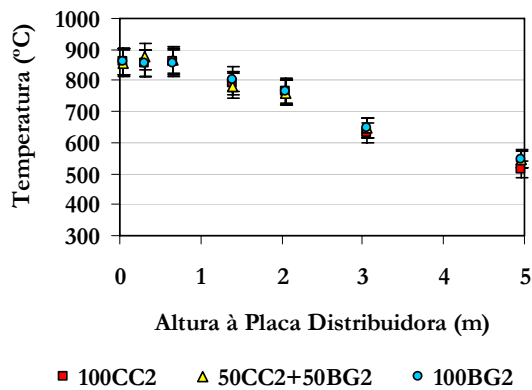


Figura 4.86 – Influência da percentagem (m/m) de BG2 no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

O resíduo BG2, embora tenha sido alimentado seco, possui um teor energético relativamente baixo quando comparado com o carvão CC2. Por outro lado, as partículas granulares apresentam uma massa volúmica próxima do carvão (600-700 kg/m<sup>3</sup>) e tendem a queimar dentro do leito, mantendo a forma granular por um período relativamente longo em relação ao tempo de queima. Deste modo, a queima de partículas na zona livre acima do leito parece ser reduzida durante a queima deste tipo de resíduo, limitando-se praticamente à queima de parte da fracção de combustível volátil. Mesmo assim, seria de esperar um aumento de temperatura na zona livre acima do leito com o incremento da percentagem de BG2 no combustível, uma vez que, a diferença entre a quantidade de matéria volátil entre os dois combustíveis é apreciável. O elevado teor em cinza da lama (47 % em massa) poderá constituir a principal razão para que a referida diferença de temperatura não ocorra. O fluxo de material inerte que entra à temperatura ambiente tende a absorver a energia dos gases de combustão, arrefecendo-os, compensando, deste modo, o aumento de temperatura que a queima dos voláteis produziria.

#### 4.4.5.3 Influência da adição de BG2 nas emissões gasosas

No que se refere às emissões de NO<sub>x</sub> e N<sub>2</sub>O, o estudo de co-combustão do carvão CC2 e da lama BG2 produziu o mesmo tipo de resultados e observações que o anterior estudo com o carvão US e a lama BG1 (vejam-se as Figuras de 4.87 a 4.91). A adição da lama BG2 ao carvão CC2 reduz a emissão final de NO<sub>x</sub>, embora o teor em azoto da lama seja, neste caso, cerca do triplo daquele do carvão. A redução significativa do NO<sub>x</sub> entre as cotas 0,5 e 1,6 m, no caso da lama, deve-se à reacção com o NH<sub>3</sub> libertado durante a sua volatilização (Figuras 4.14 e 4.89), o que contribui para os baixos valores de conversão do N-combustível em NO<sub>x</sub>,

apresentados na Figura 4.88. O facto da concentração de CO ser maior nesta zona do reactor, durante a combustão de maiores percentagens da lama, e de existir uma maior quantidade de cálcio, pode também contribuir para uma redução mais significativa do  $\text{NO}_x$  através da reacção catalítica R 2.43.

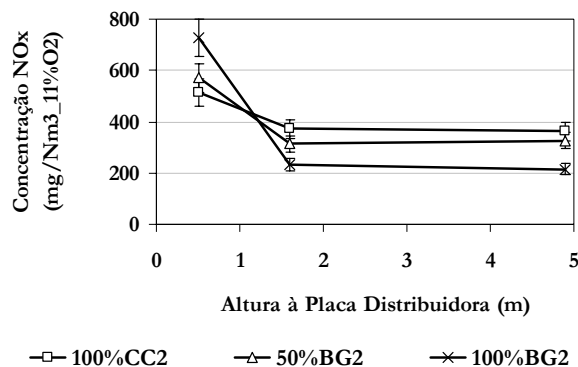


Figura 4.87 – Concentração de  $\text{NO}_x$  formado durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 em função da altura do reactor.

Por outro lado, relativamente à formação de  $\text{N}_2\text{O}$ , a adição da lama BG2 contribui para um aumento da emissão final (Figura 4.90). Novamente, durante a volatilização da lama BG2 foram observadas elevadas emissões específicas de HCN, relativamente ao carvão CC2 (Figura 4.89); este facto, poderá explicar a divergência significativa na emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  pelos dois combustíveis.

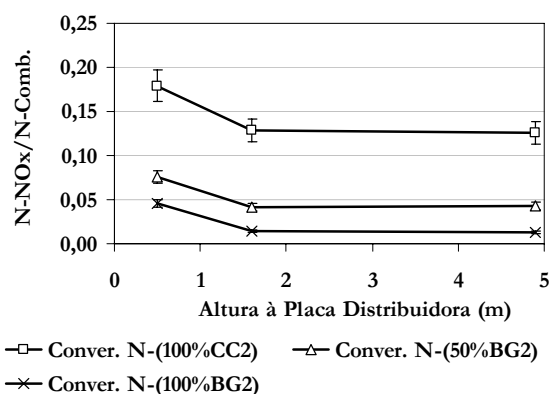


Figura 4.88 – Conversão do N-combustível em  $\text{NO}_x$  durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 em função da altura do reactor.

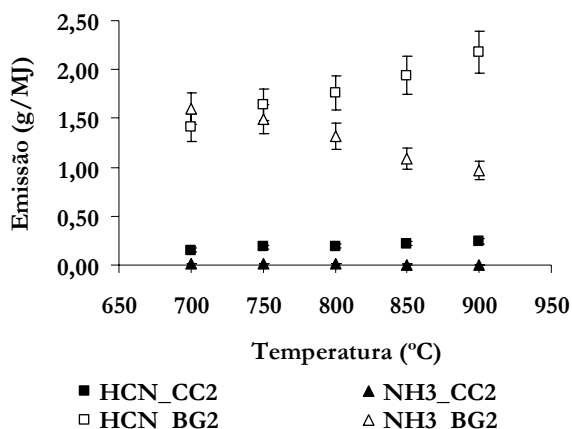


Figura 4.89 – Emissão específica de HCN e  $\text{NH}_3$  durante a volatilização do carvão CC2 e do resíduo BG2 em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) em função da temperatura.

Da análise dos dados apresentados nas Figuras 4.90 e 4.91 pode ser concluído que a formação do  $\text{N}_2\text{O}$  a partir da lama BG2, tal como sucedia com a lama BG1, se dá preferencialmente em fase homogénea, sendo a fase volátil a principal fonte de formação deste poluente. Com o carvão parece ser precisamente o oposto, embora não se possam tirar conclusões, uma vez que não foi possível recolher valores dentro do leito. Observando os valores de conversão do N-combustível em  $\text{N}_2\text{O}$ , obtidos durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2, apresentados na Figura 4.91, e comparando-os com os valores de HCN, obtidos durante a volatilização destes dois combustíveis (Figuras 4.14 e 4.89), pode ser verificado que o carvão apresenta uma conversão maior do azoto em HCN. A diferença existente entre o teor de cálcio entre os dois combustíveis (ver Quadro 3.16) poderá justificar este fenómeno.

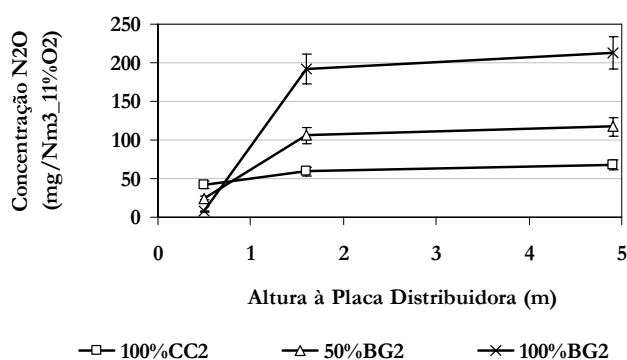


Figura 4.90 – Concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  formado durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 em função da altura do reactor.

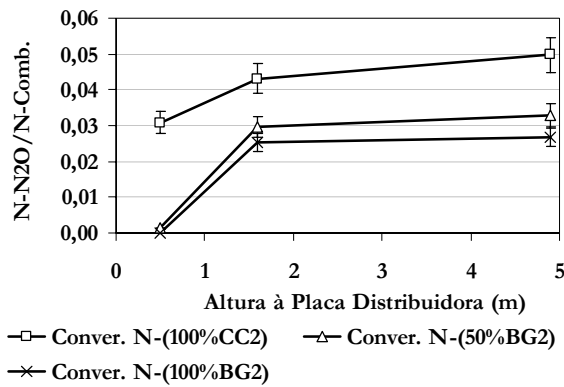


Figura 4.91 – Conversão do N-combustível em  $N_2O$  durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2 em função da altura do reactor.

O maior teor em matéria volátil do resíduo BG2, relativamente ao carvão CC2, é também o factor responsável pelas maiores concentrações de CO e de COV, obtidas durante a combustão de percentagens mais elevadas de resíduo no combustível, como se observa na Figura 4.92. O resíduo BG2 tem um teor em enxofre superior ao do carvão CC2 e, portanto, seria esperado que durante a sua combustão fosse formado mais  $SO_2$ . Isto verifica-se para as cotas 1,6 e 4,9 m. No entanto, à cota 0,5 m não parece existir uma diferença significativa entre os valores de concentração de  $SO_2$  resultantes da combustão dos dois combustíveis em separado e da respectiva mistura. Por outro lado, verifica-se que o perfil de concentração deste poluente é diferente quando se adiciona a lama ao combustível, ou seja, parece passar a existir um aumento na concentração de  $SO_2$  entre as cotas 0,5 e 1,6 m. Este facto, poderá dever-se à queima de uma maior fracção de enxofre volátil introduzida com a lama, do tipo  $H_2S$ , relativamente ao carvão, cujo enxofre parece ser logo quase todo convertido a  $SO_2$  ainda imediatamente acima do leito.

Outra particularidade observável é que, quando a lama faz parte do combustível, parece existir uma maior capacidade de reter algum do  $SO_2$  formado, uma vez que entre as cotas 1,6 e 4,9 m a concentração daquele gás diminui de forma mais acentuada. A este fenómeno não deverá ser alheio o facto da lama ter uma percentagem de cálcio bastante superior. No entanto, para o valor de razão molar Ca/S apresentado pelo resíduo BG2 (cerca de 5) todo o enxofre deveria ser retido. Isto quer dizer que nem todo o cálcio do combustível estará disponível para a reacção de sulfatação. Uma hipótese para explicar este facto, é que a maior parte do enxofre da lama BG2 passa rapidamente para a fase volátil e sofre a oxidação a  $SO_2$  acima da zona do leito. Ora, é no leito que permanece a maior parte do cálcio, com as cinzas formadas na

combustão da lama (ver Figura 4.99), e a elutriação de partículas não parece ser suficiente para permitir o contacto do cálcio com o  $\text{SO}_2$ . Outra hipótese poderá ser que o cálcio contido no resíduo BG2 não seja muito activo para a adsorção do  $\text{SO}_2$ , ou, por estar sob a forma de um composto extremamente estável, ou porque a sua área superficial disponível para reacção ser reduzida.

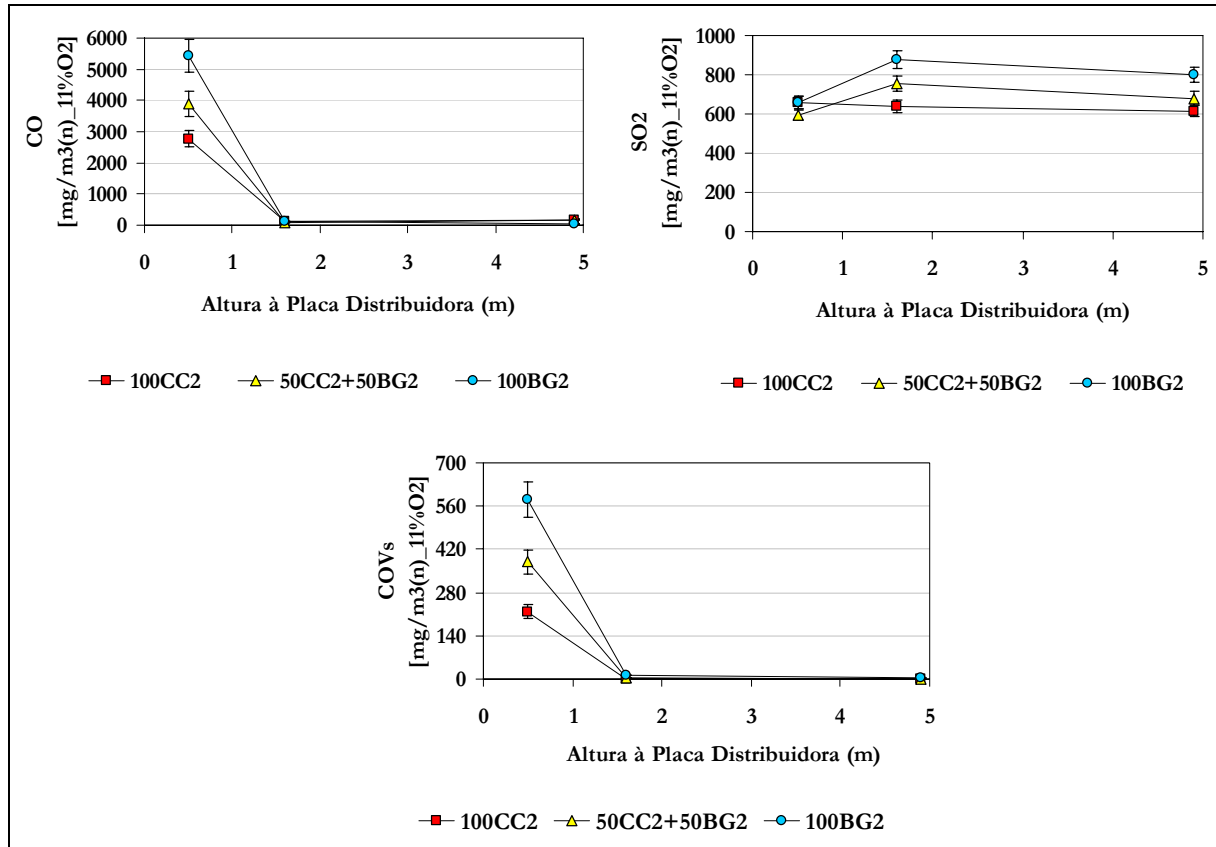


Figura 4.92 – Efeito da adição de BG2 nas concentrações de CO,  $\text{SO}_2$  e COV em função da altura do reactor.

No que diz respeito às emissões gasosas globais para a atmosfera, pode ser observado na Figura 4.93 que as emissões de  $\text{SO}_2$  e de  $\text{N}_2\text{O}$  aumentam com o incremento da lama BG2 no combustível e que as de  $\text{NO}_x$  e CO baixam, quer em termos de concentração ( $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ ), quer em base térmica ( $\text{mg}/\text{MJ}$ ). O aumento da emissão de  $\text{SO}_2$  fica a dever-se ao maior teor em enxofre da lama e à fraca capacidade de retenção manifestada pelo cálcio. O  $\text{N}_2\text{O}$  sofre um incremento, sobretudo devido às maiores quantidades de HCN produzidas durante a volatilização da lama, face ao carvão. A diminuição da concentração de  $\text{NO}_x$ , apesar do maior teor em azoto da lama, poderá ser explicada, por um lado pela maior quantidade relativa de N-combustível que se liberta como  $\text{NH}_3$  durante a volatilização da lama, que reagirá com o  $\text{NO}_x$  entretanto formado na zona do leito reduzindo-o a  $\text{N}_2$  e, por outro lado, o facto da

concentração de SO<sub>2</sub> aumentar com o incremento da fracção de BG2 no combustível, o que favorece a recombinação de radicais necessários para a formação do NO<sub>x</sub>. Por fim, a maior quantidade de matéria volátil da lama proporciona um contacto mais íntimo de uma fracção maior do combustível com o ar de combustão, permitindo, às temperaturas verificadas, uma oxidação mais rápida e completa do CO formado.

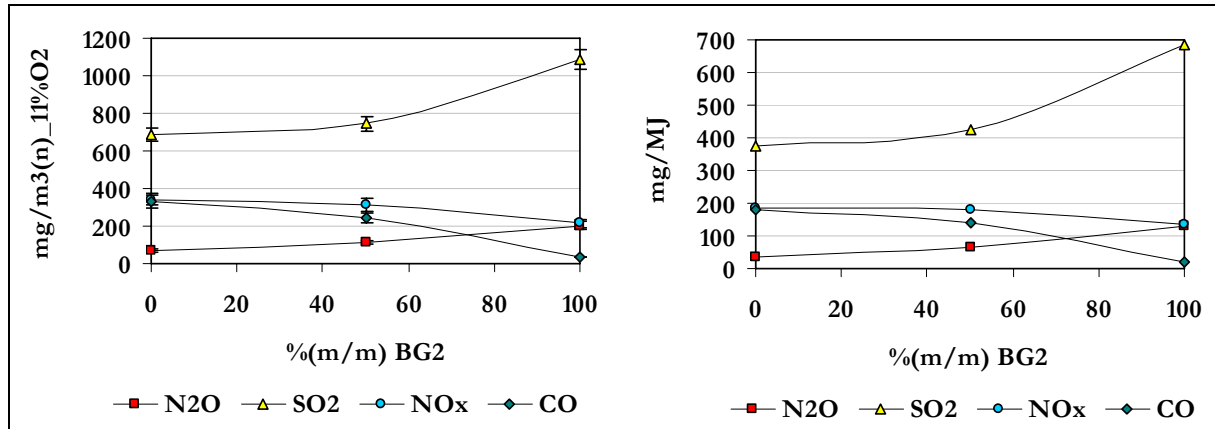


Figura 4.93– Emissões globais em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de BG2 no combustível.

Na figura seguinte mostra-se o destino do enxofre durante a combustão do carvão CC2 e do resíduo BG2. Pode-se confirmar que, com a introdução da lama, existe uma tendência para se reterem maiores quantidades relativas de enxofre nas cinzas. No entanto, apesar do valor da razão molar Ca/S rondar um valor próximo de 5 na lama, a quantidade relativa de enxofre que se converte a SO<sub>2</sub> é ainda de 40 a 50 %.

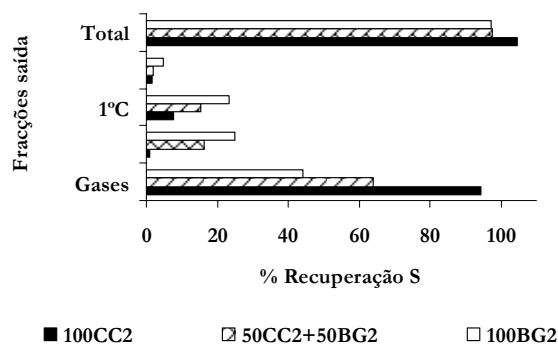


Figura 4.94– Influência da adição de BG2 na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Com a adição de resíduo BG2 à combustão do carvão CC2, verificou-se uma maior retenção de cloro nas cinzas produzidas e uma menor emissão em termos relativos para a atmosfera,

como se pode observar na Figura 4.95. No entanto, em termos de valor absoluto, a emissão de HCl para a atmosfera aumenta com o incremento da fracção de BG2 no combustível, como se pode observar no Quadro 4.18. Esta situação era de esperar, uma vez que este material apresenta um teor em cloro cerca de 7 vezes superior ao do carvão CC2.

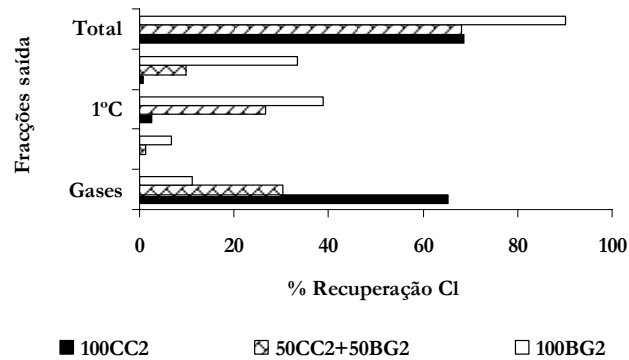


Figura 4.95 – Influência da adição de BG2 na distribuição do cloro nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

O efeito da introdução da lama BG2 na distribuição do mercúrio não pode ser avaliado de forma precisa, em virtude das percentagens de recuperação deste elemento serem muito baixas. No entanto, observando a Figura 4.96, é possível concluir que o mercúrio sai preferencialmente com os gases de combustão. Por outro lado, concluiu-se ainda que a emissão absoluta para a atmosfera parece aumentar com o incremento de lama no combustível, como se observa no Quadro 4.18, em princípio devido ao maior teor em mercúrio da lama.

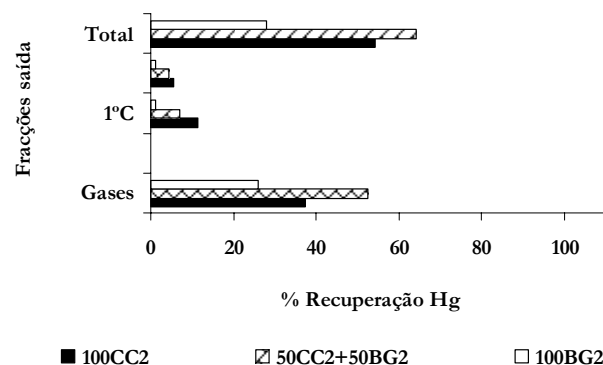


Figura 4.96 – Influência da adição de BG2 na distribuição do mercúrio nas diversas fracções de saída (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).



Os valores de emissão de poluentes gasosos para a atmosfera poderão ser comparados com os limites impostos pela Directiva n.º 2000/76/CE, relativa à incineração de resíduos, e com os limites impostos pela Directiva n.º 2001/80/CE, relativa às emissões provenientes de grandes instalações de combustão, apresentados no Anexo B. Para facilitar a comparação entre os valores obtidos e os valores impostos pela legislação, estes últimos são apresentados no Quadro C.1 do anexo C, corrigidos para um teor de 11 % de O<sub>2</sub> nos gases de combustão, para os três casos estudados: mono-combustão do carvão; co-combustão do carvão e da lama e mono-combustão da lama.

*Quadro 4.18 – Valores de emissão para a atmosfera de poluentes gasosos resultantes da combustão do carvão CC2 e da lama BG2 expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O<sub>2</sub> nos gases de combustão.*

Emissões	[mg/m <sup>3</sup> (n)] para 11 % O <sub>2</sub>						
	Combustível	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	COV	Partículas	HCl
<b>100CC2</b>	331	343	684	<1	141 ± 21	17,1	2,7 x 10 <sup>-3</sup>
<b>50CC2+50BG2</b>	242	314	744	<1	173 ± 26	37,8	6,2 x 10 <sup>-2</sup>
<b>100BG2</b>	34	214	1088	<1	193 ± 29	41,2	9,8 x 10 <sup>-2</sup>

A opção pela co-combustão com carvão tráz uma vantagem imediata, em relação à mono-combustão do resíduo. Esta vantagem traduz-se na maior tolerância em termos de limites de emissão, como se pode verificar no caso da emissão de HCl e de mercúrio, em que a co-combustão de 50 % em massa de BG2 cumpre os limites impostos e a monocombustão de BG2 produz emissões embora não muito maiores, mas que ultrapassam os limites mais restritivos para a incineração (veja-se Quadro 4.18 e Quadro B.1).

A adição de 30 % em massa de resíduo BG2 ao combustível, em substituição do carvão CC2, causa um decréscimo de 31 % nas emissões de CO<sub>2</sub> de origem fóssil por unidade de energia libertada, uma vez que a combustão daquela fracção de lama BG2 origina cerca de 32 % de CO<sub>2</sub> neutro, como é demonstrado na Figura 4.97. A combustão de 100 % de lama em substituição do carvão poderia substituir o todo o CO<sub>2</sub> emitido de origem fóssil.

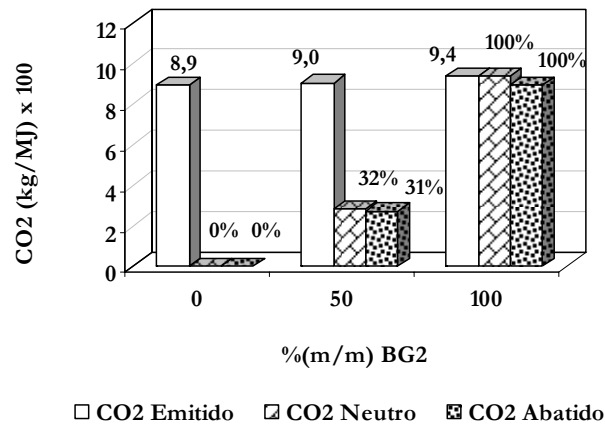


Figura 4.97– Influência da adição de BG2 emissão de CO<sub>2</sub> por unidade de energia.

O facto da lama BG2 possuir uma fracção bastante maior de carbono na forma volátil, em relação ao carvão, favorece uma mistura mais íntima do ar com o combustível. Por outro lado, o facto do carbonizado do resíduo BG2 ser mais reactivo que o do carvão CC2 parece favorecer a conversão do carbono a CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de combustão, como é mostrado na Figura 4.98.

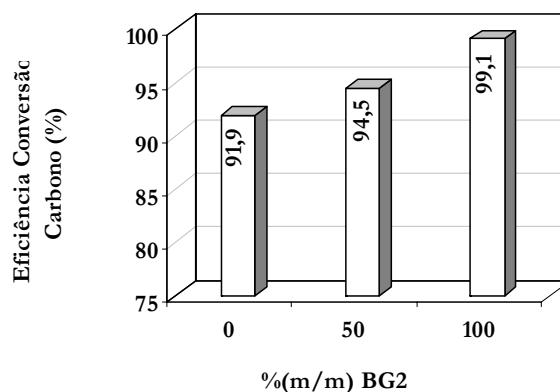


Figura 4.98 – Influência da percentagem de BG2 no combustível na eficiência da conversão de carbono a CO<sub>2</sub> (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.5.4 Influência da adição de BG2 na produção de cinzas

A introdução de resíduo BG2 origina a acumulação de alguma cinza sob a forma granular no leito, cujas partículas se vão desfazendo com a agitação. Deste modo, o tamanho médio das partículas do leito aumenta. Pelo contrário, o tamanho das cinzas elutriadas parece diminuir com a adição da lama, uma vez que os diâmetros médios das cinzas capturadas no 1º e 2º ciclones diminuem, como se pode observar no Quadro 4.19.

Quadro 4.19 – Diâmetro médio das cinzas obtidas dado por  $d_{50}$ .

Fracção de cinza	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )		
	100%CC2	50%CC2+50%BG2	100%BG2
Leito	310 $\pm$ 16	(*)	(*)
1º Ciclone	61 $\pm$ 6	57 $\pm$ 6	55 $\pm$ 6
2º Ciclone	10,8 $\pm$ 0,5	9,2 $\pm$ 0,5	7,7 $\pm$ 0,4

(\*) – não determinado

Como atrás se referiu, a conversão do carbono aumenta com o incremento da fracção de BG2 no combustível e, conseqüentemente, o teor em carbono das cinzas recolhidas diminui. No entanto, mesmo com 50 % em massa de BG2 no combustível, os teores em carbono nas cinzas do 1º e 2º ciclones são ainda demasiado elevados (Quadro 4.20). Com 100 % de BG2 obtiveram-se cinzas com teores em carbono abaixo do limite de quantificação. No entanto, devido ao maior teor em enxofre e cloro da lama, em relação ao carvão, e à maior retenção destes elementos nas cinzas produzidas na combustão do BG2, a aplicação das mesmas na indústria cimenteira não parece viável, como se mostra por comparação entre os Quadros 4.20 e 4.11. Deste modo, teria que se limitar a fracção de BG2 a valores bem menores no combustível se a opção fosse queimá-lo numa central termoelétrica a carvão, onde as cinzas volantes são normalmente valorizadas daquela maneira.

Quadro 4.20 – Teores de carbono, enxofre e cloro nas cinzas obtidas (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

	% (m/m)	Leito	1º Ciclone	2º Ciclone
<b>100CC2</b>	C	0,75	38,7	43,6
	S	0,1	0,68	0,61
	Cl	2,1x10 <sup>-4</sup>	1,0x10 <sup>-2</sup>	1,8x10 <sup>-2</sup>
<b>50CC2+50BG1</b>	C	<LQ=0,6	21,9	21,0
	S	0,29	1,1	0,92
	Cl	5,0x10 <sup>-3</sup>	0,4	0,9
<b>100BG1</b>	C	<LQ=0,6	<LQ=0,6	<LQ=0,6
	S	0,6	2,0	1,5
	Cl	0,05	1,0	3,1

Nota: LQ – Limite de Quantificação

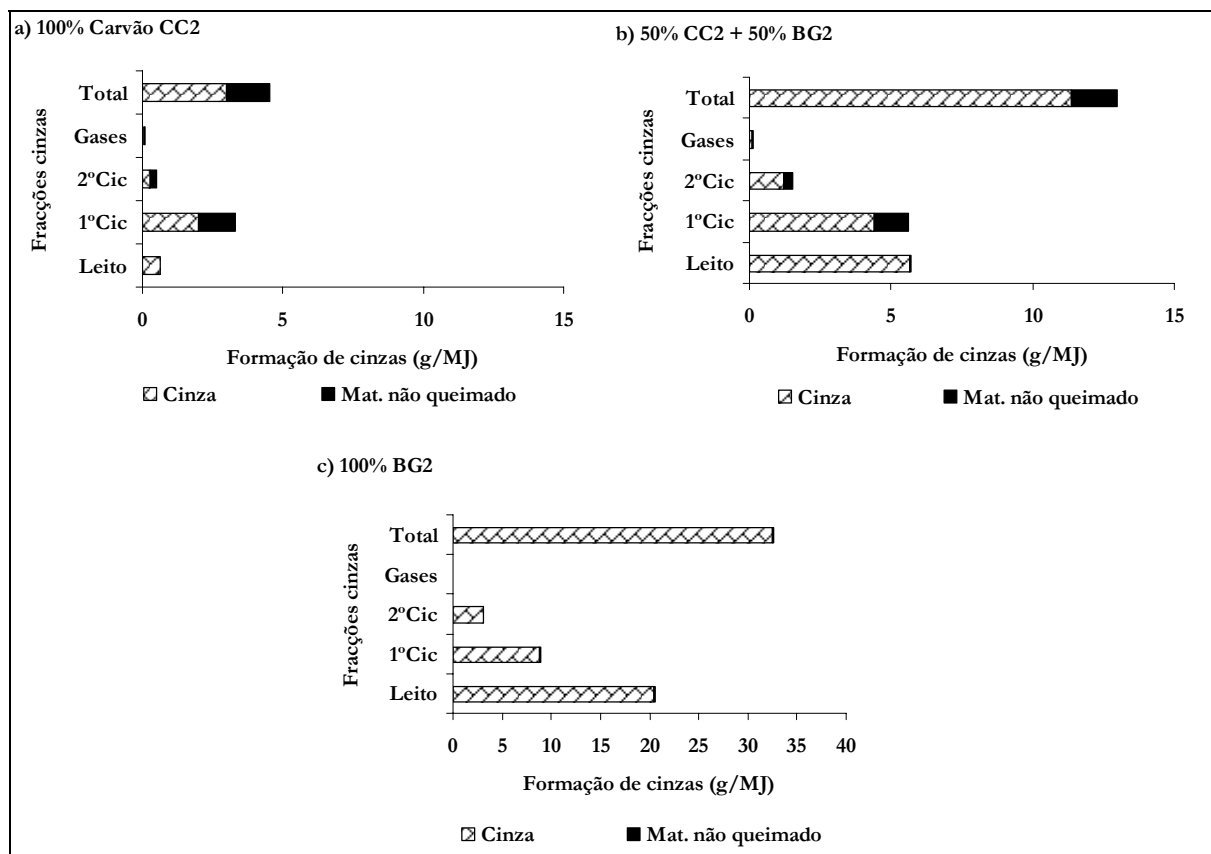


Figura 4.99 – Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão CC2 e resíduo BG2 (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

Analisando a distribuição da produção de cinzas pelas diferentes fracções de saída, apresentada na Figura 4.99, observa-se um aumento significativo da quantidade de matéria mineral acumulada com o incremento da fracção de BG2 no combustível, o que é previsível uma vez que o seu teor em cinzas é cerca de 5 a 6 vezes superior ao do carvão CC2. Em segundo lugar, verifica-se também uma tendência clara de acumulação preferencial de cinzas na zona do leito, devido à natureza granular da lama, cujas cinzas obtidas mantêm aquela forma desfazendo-se lentamente com a agitação do leito. Na mesma figura pode ser verificado que o carvão é claramente o combustível responsável pela conversão incompleta do carbono a  $\text{CO}_2$ , uma vez que a quantidade de material não queimado quase se anula no ensaio com 100 % de lama BG2.

#### 4.4.6 Combustão do carvão JW e do resíduo SR

O estudo da combustão da mistura destes dois combustíveis resultou do mesmo projecto comunitário (ref. JOR3-CT97-0170) que a mistura do carvão US e do resíduo BG1.

#### 4.4.6.1 Considerações sobre a alimentação

A alimentação de fracções sucessivamente maiores de resíduo SR ao carvão, não causou alterações significativas nas temperaturas e nível de emissões ao longo do tempo de ensaio. A única limitação verificada relacionou-se com o caudal máximo de alimentação alcançável, devido à menor massa volúmica do material relativamente ao carvão. Deste modo, o ensaio com 100 % de resíduo SR foi realizado com uma potência térmica inferior, como se pode verificar no Quadro 3.8.

#### 4.4.6.2 Considerações sobre o perfil de temperaturas

A introdução de resíduo SR na alimentação provocou um incremento acentuado das temperaturas da zona livre acima do leito, como se pode verificar na Figura 4.100. Este aumento deve-se à maior fracção de matéria combustível volátil, que entra no reactor, e à menor densidade das partículas do resíduo SR, que são mais facilmente arrastadas pela corrente gasosa ascendente.

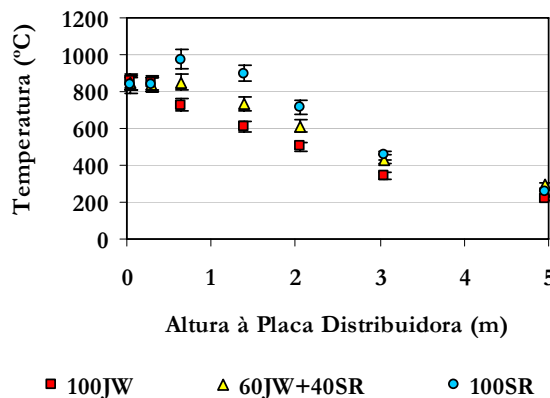


Figura 4.100 – Influência da percentagem (m/m) de SR no combustível no perfil de temperatura do reactor LFP (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

#### 4.4.6.3 Influência da adição de SR nas emissões gasosas

Nas Figuras 4.101 e 4.102 podem ser observadas as concentrações de  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , obtidas durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR, assim como as obtidas da co-combustão da mistura de 60%JW+40%SR. Como se pode verificar, a combustão do carvão JW origina concentrações mais elevadas tanto em  $\text{NO}_x$  como em  $\text{N}_2\text{O}$ , como era de esperar, porque o carvão JW apresenta um teor em azoto cerca de 6 a 7 vezes superior ao teor em azoto do resíduo SR (Quadro 3.15).

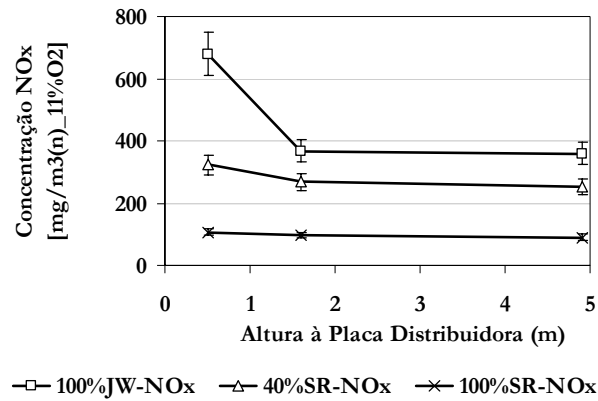


Figura 4.101 – Concentração de NO<sub>x</sub> formado durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR em função da altura do reactor.

Durante a queima dos dois combustíveis e da mistura, existe uma diminuição na concentração de NO<sub>x</sub> ao longo da zona livre acima do leito e um aumento na concentração de N<sub>2</sub>O. No entanto, a variação é bastante mais pronunciada no caso do carvão, diminuindo com o incremento de SR no combustível. Este facto pode ser explicado pela libertação de maior quantidade de NH<sub>3</sub> e HCN, obtida durante a volatilização do carvão relativamente ao resíduo SR (Figura 4.103). O NH<sub>3</sub> poderá reagir com o NO<sub>x</sub> formado, reduzindo-o a N<sub>2</sub> e o HCN é o principal intermediário na formação de N<sub>2</sub>O na fase gasosa (ver Figura 2.3). No entanto, a quantidade de NH<sub>3</sub> libertada durante a volatilização do carvão JW aparentemente não é suficiente para justificar o nível de redução na formação de NO<sub>x</sub> observado ao longo do reactor. Deste modo, a maior elutriação de partículas de carbonizado, no caso da combustão de 100 % de carvão, resultantes do atrito na zona do leito, parece explicar melhor a redução observada na concentração do NO<sub>x</sub>.

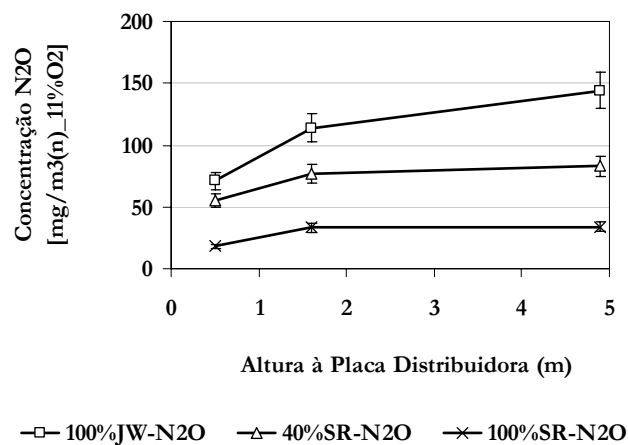


Figura 4.102 – Concentração de N<sub>2</sub>O formado durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR em função da altura do reactor.

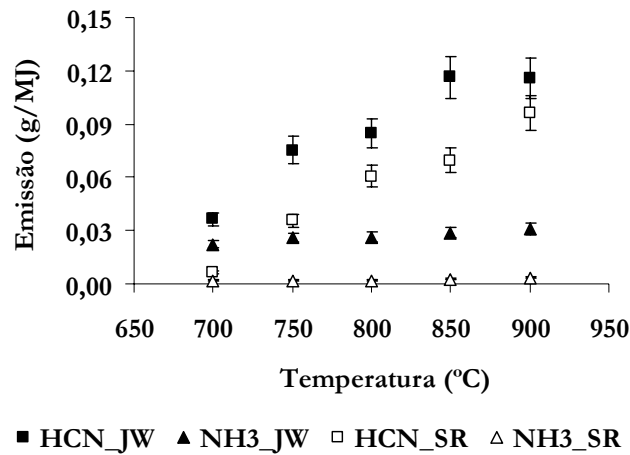


Figura 4.103 – Emissão específica de HCN e  $\text{NH}_3$  durante a volatilização do carvão JW e do resíduo SR em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) em função da temperatura.

Uma vez que a concentração de carbonizado no leito e na zona de rebentamento de bolhas é maior durante a combustão do carvão, seria de esperar uma redução mais efectiva do  $\text{NO}_x$  formado, relativamente aos ensaios com adição de SR, devido ao potencial elevado de redução heterogénea daquele composto sobre o carbonizado. De facto, como se pode observar na Figura 4.104, verifica-se uma redução mais significativa de conversão do N-combustível a  $\text{NO}_x$ , entre as cotas 0,5 e 1,6 m, durante a combustão de 100 % (m/m) de carvão JW. No entanto, à cota 0,5 m, o valor da conversão do azoto presente no combustível a  $\text{NO}_x$  é significativamente superior no caso do carvão. O facto de existir uma quantidade quase insignificante de azoto na zona do leito durante a combustão de 100 % de SR e da conversão a  $\text{NO}_x$  só de dar acima daquela zona, enquanto que com o carvão a conversão ocorre ainda dentro do leito, talvez explique aquele fenómeno.

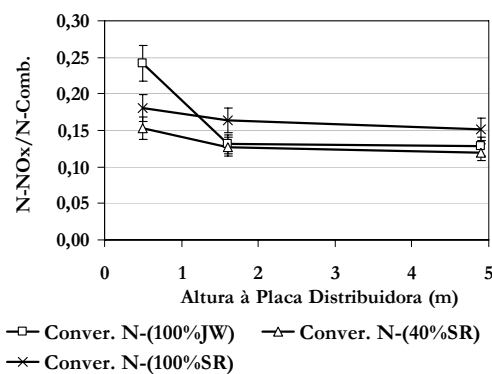


Figura 4.104 – Conversão do N-combustível em  $\text{NO}_x$  durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR em função da altura do reactor.

Ao contrário do que sucede com as concentrações de  $N_2O$  ao longo do reactor, no caso da conversão do azoto a  $N_2O$ , verificou-se que o resíduo SR apresenta valores superiores relativamente ao carvão, como se pode observar na Figura 4.105. Isto poderá dever-se à maior fracção de N-combustível libertado como HCN, durante a volatilização do resíduo SR relativamente ao carvão JW, como se pode observar na Figura 4.16. No entanto, o facto da combustão registar gradualmente maiores valores de temperatura entre as cotas 0,5 e 3,0 m, com o incremento da fracção de SR no combustível, promove a destruição térmica do  $N_2O$  formado e ainda uma maior conversão a  $NO_x$  em detrimento do  $N_2O$  (o que poderá ajudar a explicar a maior conversão a  $NO_x$  observada acima da cota 1,6 m durante a combustão de 100 % SR).

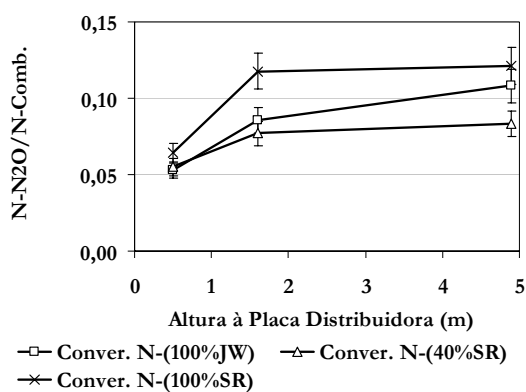


Figura 4.105 – Conversão do N-combustível em  $N_2O$  durante a combustão do carvão JW e do resíduo SR em função da altura do reactor.

Deste modo, o ensaio com 100 % de carvão JW resultou em conversões superiores do N-combustível a  $N_2O$ , relativamente à mistura e registou um aumento mais significativo entre as cotas 1,6 e 4,9 m, acima da placa distribuidora, mesmo comparando com o ensaio com 100 % de SR como combustível. Relativamente ao perfil de concentração de CO, verificou-se que a combustão do carvão JW originou uma concentração anormalmente elevada à cota 0,5 m (ver Figura 4.106), até mesmo quando comparada com os restantes carvões. Por outro lado, não foi possível realizar ensaios com excesso de ar menor que 50 % com este carvão, porque o combustível acumulava-se rapidamente no leito, tendo sido observada a formação de aglomerados de combustível e areia, como se mostra na Figura 4.107, tornando a queima difícil de controlar. Este fenómeno poderá estar relacionado com os baixos valores de área superficial e reactividade registados para o carbonizado deste carvão, na reacção com o  $O_2$



(ver Figuras 4.5 e 4.6). Deste modo, a concentração de CO à cota 0,5 m foi superior à registada durante a combustão da mistura e de 100 % (m/m) de SR.

O facto da combustão do resíduo SR proporcionar uma maior fracção de matéria combustível na zona acima do leito, leva a que a concentração de CO seja maior à cota 0,5 m, relativamente à queima da mistura, em que já não existe o problema da formação excessiva do CO, uma vez que a fracção de carbonizado de carvão dentro do leito é bastante menor. No entanto, devido aos maiores valores de temperaturas alcançados entre as cotas 0,5 e 1,6m, durante a combustão de fracções sucessivamente maiores de resíduo SR no combustível, a concentração de CO decai mais no ensaio com 100 % de SR e o seu valor não é significativamente diferente do registado para a mistura (Figura 4.106) àquelas alturas acima da placa distribuidora.

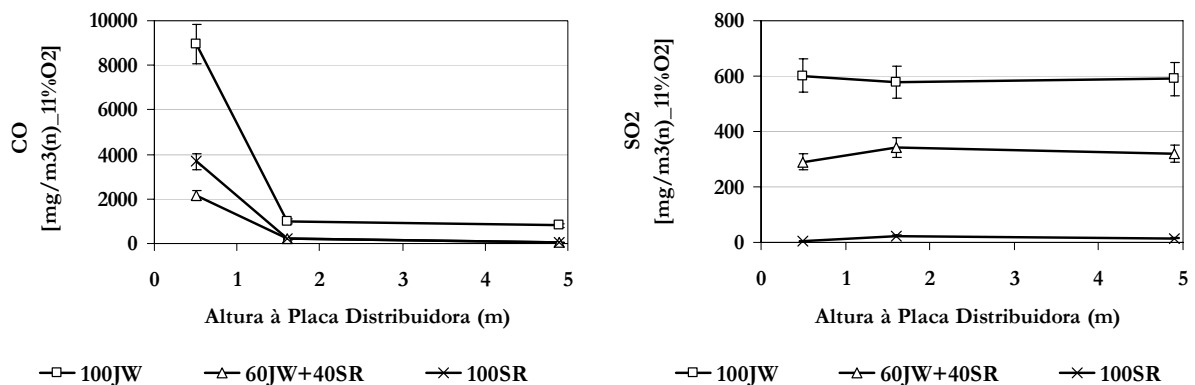


Figura 4.106 – Efeito da adição de SR nas concentrações de CO e SO<sub>2</sub> em função da altura do reactor.

A conversão do enxofre do combustível a SO<sub>2</sub> dá-se praticamente até à cota 0,5 m, no caso da combustão de 100 % de carvão JW. Por outro lado, o SR tem um teor em enxofre bastante mais baixo e apresenta um valor de razão molar Ca/S maior, por isso não resultam quantidades relevantes de SO<sub>2</sub> da sua combustão. No caso da mistura, parece existir um aumento ligeiro na concentração de SO<sub>2</sub> entre as cotas 0,5 e 1,6 m, talvez relacionado com alguma libertação de SO<sub>2</sub>, parcialmente adsorvido nas cinzas, favorecida pelas temperaturas mais elevadas nesta zona com a introdução do SR no combustível.



Figura 4.107 – Aglomerados formados durante a combustão do carvão JW em ensaios com baixo excesso de ar.

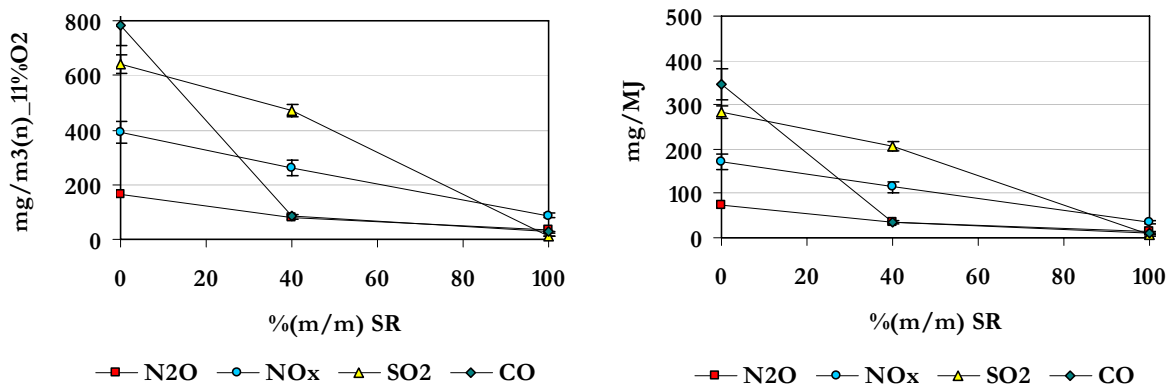


Figura 4.108 – Emissões globais em concentração e em base térmica em função da percentagem (m/m) de SR no combustível.

Na Figura 4.108 pode ser observado que a introdução do resíduo SR em quantidades crescentes provoca, em termos ambientais, um efeito benéfico nas emissões de N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, CO e SO<sub>2</sub> para a atmosfera. Este resíduo possui teores em azoto e enxofre bastante menores que o carvão JW, sendo de esperar menores emissões de óxidos de azoto e de enxofre. Por outro lado, devido às maiores temperaturas verificadas durante a combustão do resíduo SR e ainda devido à pouca reactividade do carvão JW, menores emissões de CO são observadas com o incremento de SR no combustível. Um balanço mássico ao enxofre feito às diversas fracções de saída do reactor, permite concluir que durante a combustão do carvão JW praticamente todo o enxofre é oxidado e emitido como SO<sub>2</sub>. Por outro lado, com o incremento

da fracção de SR no combustível, o enxofre tende a ser retido em maior proporção nas cinzas geradas no sistema e no ensaio com 100 % de SR apenas cerca de 10 % do enxofre é oxidada a SO<sub>2</sub>, como se pode observar na Figura 4.109. Naturalmente, o maior valor de razão molar Ca/S do resíduo SR, relativamente ao carvão JW, justifica aqueles resultados.

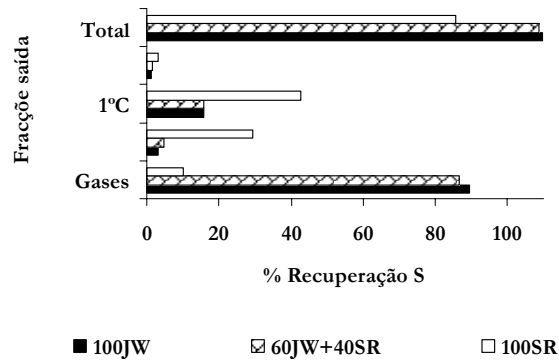


Figura 4.109– Influência da adição de SR na distribuição do enxofre nas diversas fracções de saída.

No Quadro 4.21 é apresentado um resumo dos resultados relativos às emissões gasosas para a atmosfera, obtidas durante o estudo da co-combustão do carvão JW com o resíduo SR. Neste estudo não foram efectuadas medições de cloro e de mercúrio, uma vez que, dada a natureza do resíduo SR, o seu teor nesses elementos não é significativo.

Quadro 4.21 – Valores de emissão para a atmosfera de poluentes gasosos, resultantes da combustão do carvão JW e do resíduo SR, expressos em concentração e corrigidos para um teor de 11 % de O<sub>2</sub> nos gases de combustão.

Emissões	[mg/m <sup>3</sup> (n)] para 11%O <sub>2</sub>						
	Combustível	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	COV	Partículas	HCl
<b>100JW</b>	<b>785</b>	<b>390</b>	<b>642</b>	n.d.	<b>133 ± 20</b>	n.d.	n.d.
<b>60JW+40SR</b>	83	<b>261</b>	<b>471</b>	n.d.	<b>115 ± 17</b>	n.d.	n.d.
<b>100SR</b>	28	87	13	n.d.	<b>88 ± 13</b>	n.d.	n.d.

n.d. – valor não determinado.

A comparação dos valores de emissão obtidos com os valores limite de emissão, poderá ser efectuada utilizando o Quadro C.1 do Anexo C. Os valores do Quadro 4.21 escritos a negrito e a itálico são os que ultrapassam aqueles valores limite.

A emissão de partículas ultrapassou os limites impostos, embora tenha decrescido significativamente com o incremento da percentagem de SR no combustível. Isto deveu-se basicamente ao menor teor em cinzas do SR e à menor velocidade de fluidização utilizada no ensaio com 100 % de SR.

Quanto às restantes espécies medidas (CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>), verificou-se que a combustão de 100 % SR cumpriu os limites impostos e que a adição de 40 % (m/m) de SR à combustão do carvão melhorou, significativamente, aquelas emissões.

Dada a natureza do resíduo SR (madeira), o CO<sub>2</sub> resultante da sua combustão evita emissões provenientes de combustíveis fósseis, não contribuindo para o aumento do efeito de estufa. Deste modo, utilizando cerca de 40 % (m/m) de SR no combustível, conseguem-se abatimentos de 34 % nas emissões daquele gás, relativamente à combustão do carvão JW, como se pode observar na Figura 4.110.

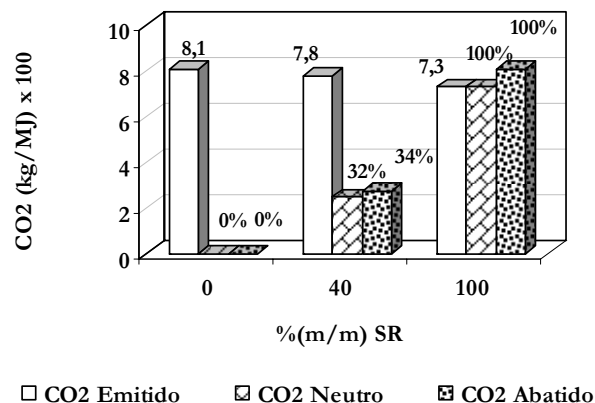


Figura 4.110– Influência da adição de SR emissão de CO<sub>2</sub> por unidade de energia.

Por outro lado, os resultados obtidos mostram que a eficiência de conversão do combustível melhora bastante com a introdução do resíduo SR, como se pode verificar na Figura 4.111.

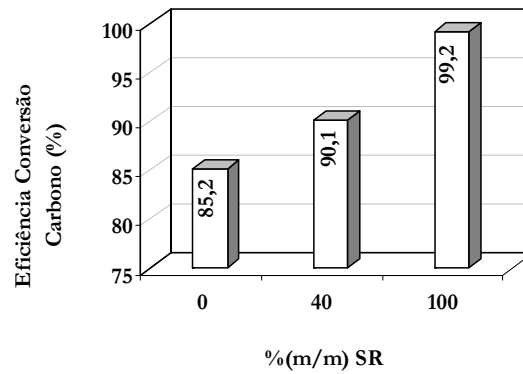


Figura 4.111 – Influência da percentagem de SR no combustível na eficiência da conversão de carbono a  $CO_2$

#### 4.4.6.4 Influência da adição de SR na produção de cinzas

A qualidade das cinzas obtidas piora um pouco quando se adiciona maiores quantidades de SR, porque a acumulação de enxofre é maior. No entanto, os valores obtidos não põem em cauda os limites impostos pela Norma EN 450 (ver Quadro 4.11).

As quantidades totais de cinzas produzidas decresce significativamente com a adição de SR ao combustível, como seria de esperar atendendo à diferença no teor de cinzas dos dois materiais. Por outro lado, parece que as cinzas formadas a partir do resíduo SR têm mais tendência para serem retidas no 1º ciclone, apesar da menor velocidade de fluidização, o que poderá querer dizer que, ou são mais finas, ou menos densas. Portanto, a sua elutriação da zona de leito será maior como se pode verificar na Figura 4.112. Na mesma figura, observa-se ainda a formação de menores quantidades de material não queimado nas cinzas do 1º e 2º ciclones, à medida que aumenta a fracção de SR no combustível, justificando assim, a maior eficiência na conversão do combustível acima referida.

Quadro 4.22 – Teores de carbono e enxofre nas cinzas obtidas.

% (m/m)	100%JW		60%JW+40%SR		100%SR	
	C	S	C	S	C	S
<b>Leito</b>	<LQ=0,6	<LQ=0,1	<LQ=0,6	<LQ=0,1	<LQ=0,6	<LQ=0,1
<b>1º Ciclone</b>	63,1	0,8	55,8	0,9	1,2	1,5
<b>2º Ciclone</b>	26,5	0,6	20,2	0,8	0,9	0,9

**Nota:** LQ – Limite de Quantificação

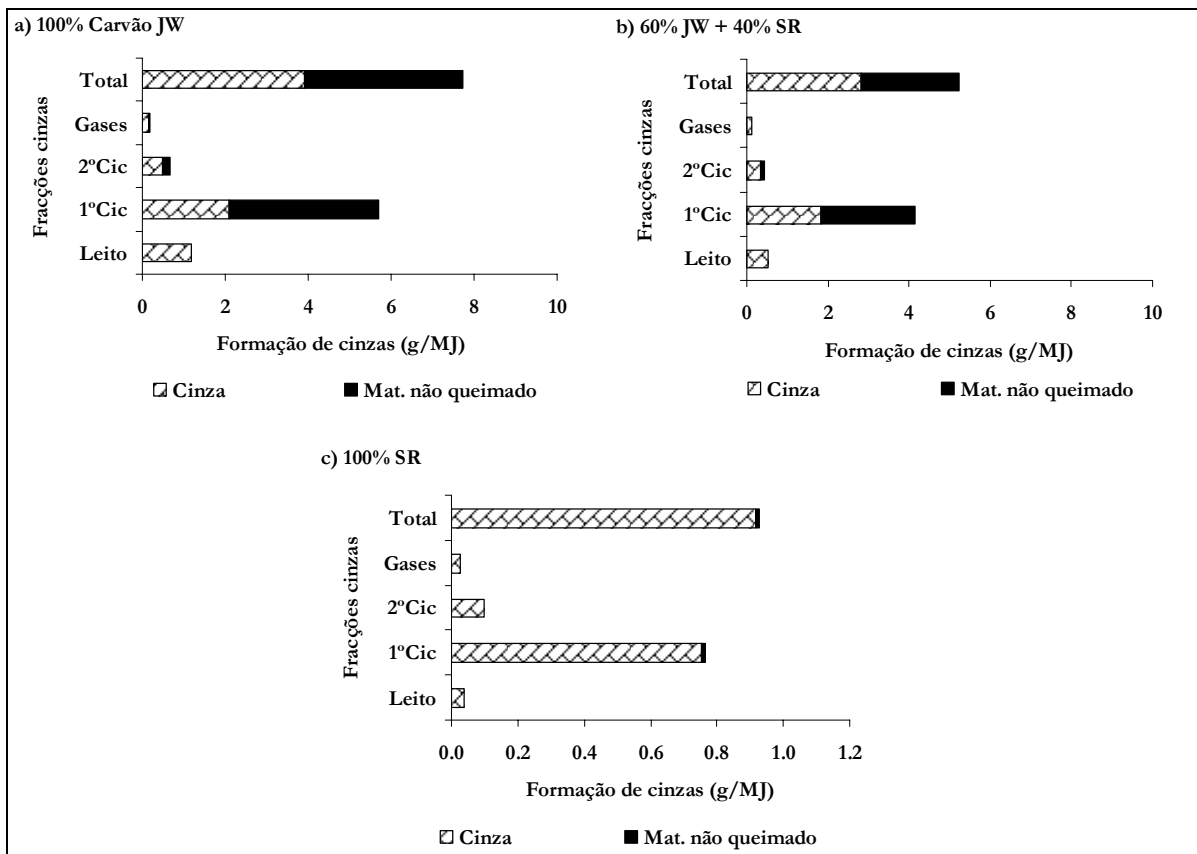


Figura 4.112 – Distribuição da produção de cinzas pelas diversas fracções durante a queima de carvão JW e residuo SR (temperatura = 850 °C; excesso de ar = 50 %).

## CAPÍTULO 5

### 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

#### 5.1 CONCLUSÕES

Foi observado que as diferentes características físico-químicas apresentadas pelos resíduos ensaiados influenciaram significativamente o processo de combustão e, conseqüentemente, a formação dos poluentes gasosos e as suas emissões para a atmosfera, durante a sua co-combustão com os carvões utilizados.

Demonstrou-se que o teor em matéria volátil (MV) influencia directamente a velocidade de volatilização numa dependência quase linear. Deste modo, a adição de resíduos, como os ensaiados, à alimentação de carvão, favorece a combustão na zona livre acima do leito, originando maiores temperaturas nessa zona para a mesma potência térmica. O tamanho das partículas não parece influenciar a velocidade de volatilização na gama de granulometria estudada (500-4000  $\mu\text{m}$ ).

Durante a volatilização, os resíduos utilizados produzem menores quantidades de carbonizado, o qual apresenta uma reactividade maior com o  $\text{O}_2$  em comparação com os carbonizados de carvão. Por estas duas razões, a concentração de equilíbrio de carbonizado no leito decresce, durante a co-combustão de quantidades sucessivamente maiores de resíduo e, por outro lado, a quantidade de material não queimado nas cinzas elutriadas do leito e retidas nos ciclones tende a diminuir, aumentando a eficiência da conversão do combustível. O aumento de temperatura na zona livre acima do leito, originado pela queima de maior quantidade de MV, também contribui para o aumento da eficiência da combustão verificada nestes ensaios. Note-se que a presença de quantidades mais baixas de carbono no leito permite reforçar a alimentação de ar por andares, resultando também em menores teores em  $\text{O}_2$  no leito e teores mais elevados na zona acima do leito. Deste modo, garantindo uma mistura adequada, levará a que o CO não queimado complete a combustão de forma mais eficiente na zona acima do leito. Devido à ocorrência de temperaturas mais elevadas promove-se a queima das partículas mais finas, uma vez que tais temperaturas na zona acima do leito aceleram a combustão de finos, que é geralmente controlada pela cinética da reacção. O destino do N-combustível, durante a fase de volatilização em leito fluidizado, também depende fortemente do teor em MV do combustível. Um teor mais elevado em MV favorece a libertação de

espécies azotadas, ficando retidas menores quantidades de azoto no carbonizado. Deste modo, os resíduos libertam preferencialmente o azoto na zona livre acima do leito, na fase volátil, enquanto que os carvões retêm no leito maiores quantidades relativas de azoto com o carbonizado, favorecendo o mecanismo de formação de óxidos de azoto em fase heterogénea. Por outro lado, o facto do azoto se encontrar ligado à matriz carbonosa preferencialmente em estruturas mais estáveis (anéis piridínicos e pirrólicos), no caso dos carvões e em estruturas menos estáveis, no caso dos resíduos, poderá explicar em parte aquele comportamento. Deste modo, com o aumento da fracção deste tipo de resíduos no combustível, menor será a importância da zona do leito e maior a importância da zona livre acima do leito na formação dos óxidos de azoto.

Também se verificaram diferenças fundamentais na qualidade das espécies voláteis azotadas libertadas pelos resíduos e pelos carvões. As LRU (BG1 e BG2) e os resíduos derivados de RSU (RPP e CDR) libertam razões  $\text{NH}_3/\text{HCN}$  significativamente maiores que os carvões, embora no caso do RPP a quantidade de  $\text{NH}_3$  libertada seja semelhante à do carvão AS. Os carvões libertam, tipicamente, fracções do N-combustível como  $\text{NH}_3$  inferiores a 5 %, enquanto que com os resíduos foram registados valores até 30 %. As LRU possuem um teor em azoto mais de duas vezes superior ao dos carvões e, por isso, em termos absolutos, além de libertarem mais  $\text{NH}_3$ , libertam também mais HCN que os carvões estudados. Por outro lado, o teor em azoto do resíduo SR é bastante menor e, conseqüentemente, liberta menos  $\text{NH}_3$  e HCN, em termos absolutos, que os carvões estudados. No entanto, em termos relativos, este resíduo pode libertar até 50 % do N-combustível como HCN, mas menos de 5 % do azoto é libertado como  $\text{NH}_3$ . A combustão em fase gasosa, promovida pela adição de resíduos com elevado teor em matéria volátil, pode conduzir a um melhor controlo na zona acima do leito do  $\text{NO}_x$  formado, através da alimentação do ar por andares e destruição parcial do  $\text{NO}_x$  por reacção com espécies  $\text{NH}_i$ , provenientes do combustível.

A adição de resíduos derivados de RSU, como o RPP e o CDR, à combustão do carvão em leito fluidizado pode diminuir as emissões de óxidos de azoto. A libertação de maiores quantidades de  $\text{NH}_3$  durante a volatilização e o aumento da temperatura na zona livre acima do leito promovem a redução do  $\text{NO}_x$ . Por outro lado, liberta-se menos HCN e introduz-se maior quantidade de cálcio com o combustível (no caso do CDR). Assim, a produção de  $\text{N}_2\text{O}$  também diminui. Normalmente, o teor em enxofre no carvão é superior que nos resíduos derivados de RSU e o teor em cálcio inferior. Deste modo, a produção de  $\text{SO}_2$  baixa durante a co-combustão dos resíduos pela menor entrada de enxofre com o combustível e também pela



maior retenção do SO<sub>2</sub> nas cinzas formadas. O facto destes resíduos poderem ter maiores teores em cloro, originando maiores emissões de HCl durante a sua combustão relativamente ao carvão, faz com que a opção pela co-combustão saia reforçada.

A co-combustão de LRU com carvão, em leito fluidizado, parece ser uma boa alternativa relativamente a outros sistemas de combustão. As emissões de NO<sub>x</sub> não aumentam apesar do teor em azoto nas LRU ser, neste caso, mais do dobro que no carvão. A elevada quantidade de NH<sub>3</sub> libertada durante a volatilização das lamas, relativamente ao carvão, é responsável pela forte redução, ao longo da zona livre acima do leito, do NO<sub>x</sub> formado na zona do leito, onde as condições oxidantes aumentam com a fracção de lama no combustível, devido à menor quantidade de carbonizado formado. Por outro lado, devido à também elevada quantidade de HCN libertada pelas lamas, relativamente aos outros combustíveis, a produção de N<sub>2</sub>O aumenta bastante com a fracção LRU no combustível. O controlo da emissão de N<sub>2</sub>O para a atmosfera deverá ser uma preocupação durante a combustão de LRU, embora não exista um limite legal para este poluente. A formação do N<sub>2</sub>O dá-se preferencialmente na zona livre acima do leito durante a queima de LRU, enquanto que na combustão de 100 % de carvão parece ser na zona do leito que se forma a maior parte do N<sub>2</sub>O. O teor em enxofre presente normalmente nas LRU é da ordem de 1%(m/m) em base seca. O carvão possui teores em enxofre semelhantes. Deste modo, tal como na combustão de carvão, a emissão de SO<sub>2</sub> durante a co-combustão de LRU e carvão terá que ser controlada. A combustão em leito fluidizado é um sistema apropriado para a retenção *in situ* do SO<sub>2</sub> formado por adição de CaCO<sub>3</sub> e para operar com a elevada quantidade de cinzas das LRU. As emissões de HCl e de mercúrio aumentaram com o incremento da fracção de LRU no combustível. Os teores mais elevados de cloro e mercúrio nas LRU, relativamente ao carvão, justificam aqueles resultados. No entanto, os resultados da co-combustão de LRU até 50 % em massa mostraram respeitar os limites legais de HCl e de Hg, demonstrando ser possível queimar uma fracção considerável de lama no combustível, sendo esta opção preferível à mono-combustão de LRU.

Os teores em azoto, enxofre, cloro e mercúrio dos resíduos do tipo SR são bastante inferiores aos do carvão. Deste modo, as emissões de NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, HCl e mercúrio diminuem bastante com o incremento da fracção de SR no combustível. Este resíduo tem um teor em cinzas muito baixo, sendo mais uma vantagem para a sua co-combustão com carvão.

A co-combustão de resíduos do tipo RPP/CDR, LRU e SR permite reduzir significativamente as emissões de CO<sub>2</sub> de origem fóssil, uma grande vantagem no futuro mercado de transações de licenças para a emissão daquele gás de estufa. Para além disso, observou-se nesta instalação piloto que a eficiência de conversão do combustível aumenta com a introdução dos resíduos.

A co-combustão deste tipo de resíduos em leito fluidizado parece ser uma boa opção para o seu encaminhamento, alternativamente à sua simples deposição em aterro que inutiliza espaço e desperdiça energia. Mais ainda, podem-se assim obter melhores sinergias combinando, de forma cumulativa, os benefícios existentes na combustão dos dois diferentes combustíveis.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Numa continuação imediata deste trabalho, o planeamento de actividades futuras poderá passar pelos seguintes aspectos: verificação da dependência da libertação das espécies voláteis azotadas com percentagens crescentes de O<sub>2</sub> na atmosfera do processo, durante a fase de volatilização dos combustíveis; estudo da reactividade dos carbonizados dos resíduos com o N<sub>2</sub>O e com o NO<sub>x</sub> para um melhor entendimento do mecanismo de formação dos óxidos de azoto; verificação da sinergia entre as cinzas dos vários combustíveis para elucidar melhor a tendência para formar incrustações e depósitos; verificação da evolução dos outros poluentes como dioxinas e especiação dos COV durante a combustão; diferentes métodos de alimentação dos combustíveis e a sua influência sobre a evolução dos poluentes e determinação da ecotoxicidade das cinzas produzidas.

O estudo de outro tipo de resíduos de outras proveniências, como por exemplo, da agricultura (bagaço de azeitona) ou, da indústria como é o caso dos resíduos resultantes do abate de viaturas automóveis, certamente que virá a ser de muita utilidade para um estudo de alternativas de encaminhamento daqueles materiais. A inclusão das características peculiares do comportamento dos resíduos durante a combustão em leito fluidizado, num modelo computacional já existente para a combustão do carvão, também seria um desafio a considerar num horizonte de tempo mais alargado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aarna, I., Suuberg, E., (1998), Proc. 27<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 3061.
- Aarna, I., Suuberg, E., (1999), “The role of carbon monoxide in the NO-carbon reaction”, Energy & Fuels, Vol. 13, p. 1145-1153.
- Abanades, J., de Diego, L., García-Labiano, F., Adánez, J., (2000), “Residual activity of sorbent particles with a long residence time in a CFBC”, AIChemical Engineering Journal, Vol. 46, p. 1888.
- Abbas, T., Costen, P., Glaser, K., Hassan, S., Lockwood, F., Ou, J.J., (1995), “Combined combustion of biomass, municipal sewage sludge and coal in a pulverised fuel plant”, APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B3, 37 p.
- Abbas, T., Costen, P., Lockwood, F.C., (1996), “Solid fuel utilization: from coal to biomass”, Proc. of the 26<sup>th</sup> Inter. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Vol. II, p. 3041-3058.
- Abul-Milh, M., Acke, F., (1995), “The influence of SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and CH<sub>4</sub> on NO reduction over various oxides”, Proc. 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress, Espoo, Finland, p. 39-42.
- Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A., Abánades, J.C., (2001), “Determination of biomass char combustion reactivities”, Proc. of the 16<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, artigo FBC01-0111, 15p.
- Agarwal, P.K., La Nauze, R.D., (1989), “Transfer processes local to the coal particles, a review of drying, devolatilization and mass transfer in fluidized bed combustion”, Chemical Engineering Research and Design (ChERD), Vol. 67, p. 457-480.
- Aho, M.J., Hämäläinen, J.P., Tummavouri, J.L., (1993), “Importance of solid fuel properties to nitrogen oxide formation through HCN and NH<sub>3</sub> in small particle combustion”, Combustion and Flame, Vol. 95, p. 22.
- Aihara, T., Matsuoka, K., Kyotani, T., Tomita, A., (2000), “Mechanism of N<sub>2</sub> formation during coal char oxidation”, Proc. 28<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 2189-2195.
- Allen, D., Hayhurst, A.N., (1996a), “Kinetics of the reduction between gaseous sulphur dioxide and solid calcium oxide, mechanisms and kinetics, Chemical Society of Faraday Transactions, Vol. 92, p. 1227-1238.
- Allen, D., Hayhurst, A.N., (1996b), “Kinetics of the reduction between gaseous sulphur trioxide and solid calcium oxide, mechanisms and kinetics, Chemical Society of Faraday Transactions, Vol. 92, p. 1239-1242.

- Åmand, L.E., Leckner, B., (1991), "Influence of fuel on emissions of nitrogen oxides (NO & N<sub>2</sub>O) from an 8 MW fluidized bed boiler", *Combustion and Flame*, Vol. 84, p. 181.
- Åmand, L.E., Leckner, B., (1993), "Formation of N<sub>2</sub>O in a circulating fluidized-bed combustor", *Energy & Fuels*, Vol. 7, p. 1097-1107.
- Åmand, L-E., Leckner, B., Dam-Johansen, K., (1993), "Influence of SO<sub>2</sub> on the NO/N<sub>2</sub>O chemistry in a fluidized bed combustion. 1-Full-scale experiments", *Fuel*, Vol. 72, p. 557-564.
- Anthony E.J., Preto F. (1995), "Pressurized Combustion in FBC Systems", *Pressurized Fluidized Bed Combustion*, M.A. Cuenca and E.J. Anthony (Ed.), Blackie Academic and Professional, p. 80.
- Anthony, E.J., (1995), "Fluidized bed combustion of alternative solid fuels; status, successes and problems of the technology", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 21, p. 239-268.
- Anthony, E.J., Bulewicz, E.M., Janicka, E., Kandefer, S., (1998), "Chemical links between different pollutant emissions from a small bubbling FBC", *Fuel*, Vol. 77, p. 713-728.
- Anthony, E.J., Bulewicz, E.M., Preto, F., (1993), "The effect of halogens on FBC systems", *Proc. of the 12<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p. 41-52.
- Anthony, E.J., Granatstein, D.L., (2001), "Sulphation phenomena in fluidized bed combustion systems", *Progress in energy and Combustion Science*, Vol. 27, p. 215-236.
- Anthony, E.J., Jia, L., Laursen, K., (2001) "The long-term sulphation behaviour of limestone and dolomitic sorbents in CFBC boilers", *Proc. of the 16<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, artigo FBC01-0145, 13p.
- Anthony, E.J., Lu, Y., (1998), "Relationship between SO<sub>2</sub> and other pollutant emissions from fluidized-bed combustion", *Proc. of the 27<sup>th</sup> Inter. Symposium on Combustion*, The combustion Institute, p. 3093-3101.
- Armesto L., Cabanillas A., Bahillo A. (1997), "Coal and biomass co-combustion in circulating fluidised bed", *Proc. 4<sup>th</sup> international conference on combustion technologies for a clean environment*, Lisboa, Portugal, artigo 16.2, 6 p.
- Ashman, P.J., Haynes, B.S., Buckley A.N., Nelson, P.F., (1998), "The fate of char-nitrogen in low temperature oxidation", *Proc. 27<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p 3069-3075.
- Ashman, P.J., Haynes, B.S., Nicholls P.M., Nelson, P.F., (2000), "Interactions of gaseous NO with char during the low temperature oxidation of coal chars", *Proc. 28<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p 2171-2179.
- Bapat, D.W., Kulkarni, S.V., Bhandarkar, V.P., (1997), "Design and operating experience on fluidized bed boiler burning biomass fuels with high alkali ash", *Proc. 14<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p. 165-174.
- Bar-Ziv E., Kantorovich I.I., (2001), "Mutual effects of porosity and reactivity in char combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 27, p. 667.

- Bassilakis, R., Zhao, Y., Solomon, P.R., Serio, M.A., (1993), "Sulfur and nitrogen evolution in the argonne coals", *Energy & Fuels*, Vol. 7, p. 710-720.
- Bauer F. (1995), "Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals of high and low rank in different systems of semi-industrial and industrial scale", *APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports*, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B6, 30 p.
- Baxter, L.L., Mitchell, R.E., Fletcher, T.H., Hurt R.H., (1996), "Nitrogen release during coal combustion", *Energy & Fuels*, Vol. 10, p. 188-196.
- Béer, J.M., (2000), *Combustion Technology Developments in Power Generation in Response to Environmental Challenges*, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 26, p. 301-327.
- Billotet, T., (1995), "Combustion testes with dried sewage sludge in a coal-fired power plant", *APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports*, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B20, 18 p.
- Blair, D.W., Wendt, J.O.L., Bartok, W., (1976), "Evolution of nitrogen and other species during controlled pyrolysis of coal", *Proc. 16<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p 475-489.
- Boavida, D.H., (1997), "As emissões dos óxidos de azoto durante a combustão do carvão em leito fluidizado", *Tese de Doutoramento*, Universidade Nova de Lisboa.
- Boavida, D.H., Lobo, L.S., Gulyurtlu, I.K, (1995), "N<sub>2</sub>O formation during the first phase of coal combustion in a fluidized bed", *Proc. 13<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, Combustion, ASME, p 881-886.
- Bonn, B., Pelz, G., Baumann, H., (1995), "Formation and decomposition of N<sub>2</sub>O in fluidized bed boilers", *Fuel*, Vol. 74, p. 165-171.
- Bose, A.C., Dannecker, K.M., Wendt, J.O.L., (1988), "Composition effects on mechanisms governing the destruction of NO and other nitrogen species during fuel rich combustion", *Energy & Fuels*, Vol. 2, p. 301.
- Botterill, J.S.M., (1975), *Fluid-Bed Heat Transfer*, Academic Press, London.
- Boudou, J-P, Mariotti, A., Oudin, J-L, (1984), "Unexpected enrichment of nitrogen during the diagenetic evolution of sedimentary organic matter", *Fuel*, Vol. 63(11), p. 1508.
- Bowman, C.T., (1973), *14<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p. 1.
- Boylan, D.M., (1996), "Southern Company tests of wood/coal cofiring in pulverised coal units", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 10(2/3), p. 139-147.
- Bramer, E.A., Valk, M., (1991), "Nitrous oxide and nitric oxide emissions by fluidized bed combustion", *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, Combustion, ASME, p 701-707.

- Brown, R.A., Muzio, L., (1991), “N<sub>2</sub>O emissions from fluidized bed combustion”, Proc. of the 11<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p. 719-724.
- Brown, S., Thomas, K., (1993), “A comparison of NO release from coals and entrained-fow reactor chars during temperature programmed combustion”, Fuel, Vol. 72, p. 359-365.
- Buckley, A.N., Kelly, M.D., Nelson, P.F., Riley, K.W., (1995), “Inorganic nitrogen in Australian semi-anthracites; implications for determining organic nitrogen functionality in bituminous coals by X-ray photoelectron spectroscopy”, Fuel Processing Technology, Vol. 43, p. 47.
- Burchill, P., Welch, L.S., (1989), “Variation of nitrogen content and functionality with rank for some UK bituminous coals”, Fuel, Vol. 68(1), p. 100.
- Burdett, N.A., (1980), “The mechanism of the sulphation of limestone during fluidized bed desulphurization”, Fluidized Combustion: Systems and Applications, Institute of energy, Londres, p. V1-1-7.
- Burdett, N.A., (1983), “The inhibition of the limestone sulphation process during fluidized bed combustion – a theoretical approach”, Journal of the Institute of energy, Vol. 56, p. 198-208.
- Cabrita, I., (1981), “Formation of nitric oxide in flames”, Tese de Doutorado, Universidade de Sheffield, Inglaterra.
- Cai H.Y., Güeu A.J., Chatzakis I.N., Lim J.Y., Dugwell D.R., Kandiyoti R., (1996), “Combustion reactivity and morphological change in coals chars”, Fuel, Vol. 75, p. 15.
- Carrasco J.E., Segovia J.J., Escalada R., Martínez J.M., Cabanillas A., Armesto L., Alonso M., Williams B., McMullan J.T., Sloan P.E., McIlveen-Wright D., Grimm H., Euba J. (1995), “Fluidized bed combustion of low-grade coals and biomass in different mixtures in pilot-plants aiming to high efficiency and low emissions processes”, APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports (1995), Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B11, 37 p.
- Chambrion, P., Kyotani, T., Tomita, A., (1998), “C-NO reaction in the presence of O<sub>2</sub>”, 27<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 3053.
- Chan, L., Sarofim, A., Beér, J., (1983), “Kinetics of the NO---carbon reaction at fluidized bed combustor conditions ”, Combustion and Flame, Vol. 52, p. 37-45.
- Chen, J.C., Castagnoli, C., Niksa, S., (1992), “Coal devolatilization during rapid transient heating. Secondary pyrolysis”, Energy & Fuels, Vol. 6, p. 264-271.
- Clarke D.E. (2000), “Coal Combustion. Sciences of Carbon Materials”, H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso (Ed.), Universidade de Alicante, p. 511.
- Clausen, J.C., Rasmussen, I., (1993), “Co-firing of coal and straw in large boilers”, International Conference on renewable Energy – Clean Power 2001, IEE Conference Publication, n°. 385, p. 43-48.

- Collares-Pereira, M., (1998), *Energias Renováveis, a Opção Inadiável*, Edição SPES, ISBN 972-95854-3-1, Lisboa.
- Coulson, J.M., Richardson, J.F., (1968), *Tecnologia Química, Vol. II Operações Unitárias*, 2ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian.
- Cozzani, V., (2000), *Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS)*, Vol. 39, p. 864.
- Croiset, E., Heurtebise, C., Rouan, J., Richard J., (1998), “Influence of pressure on the heterogeneous formation and destruction of nitrogen oxides during char combustion”, *Combustion and Flame*, Vol. 112, p. 33-44.
- Dam-Johansen, K., Åmand, L-E., Leckner, B., (1993), “Influence of SO<sub>2</sub> on the NO/N<sub>2</sub>O chemistry in fluidized bed combustion. 2-Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments”, *Fuel*, Vol. 72, p. 565-571.
- Daniels, E.J., Altaner, S.P., (1993), “Inorganic nitrogen in anthracite from eastern Pennsylvania, USA”, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 22, p. 21.
- Davidson, R.M., (1993), “Organic sulphur in coal”, *IEA Coal Research, IEACR/60*, 79 p.
- Davidson, R.M., (1994), “Nitrogen in coal”, *IEA Coal Research, IEAPER/08*, 32 p.
- Davidson, R.M., (1999), “Experience of cofiring waste with coal”, *IEA Coal Research, CCC/15*.
- Dayton D.C., Milne T.A., (1996), “Laboratory measurements of alkali metal containing vapours released during biomass combustion”, *Applications of advanced technology to ash-related problems in boilers*, Baxter L., DeSollar R. (Eds.), Plenum Press, p. 161.
- De Soete G.G. (1982), “Aspects Chimiques de la Combustion du Charbon Pulvérisé”, *Revue de L’Institut Français du Pétrole*, Vol. 37, n°3, p. 403.
- De Soete, G., (1990), “Heterogeneous N<sub>2</sub>O and NO formation from bound nitrogen atoms during coal char combustion”, 23<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 1257-1264.
- DeLallo M.R., Zaharchuk R., (1994) “Co-firing a pressurized fluidized-bed combustion system with coal and refuse derived fuels and/or sludges”, DOE/MC/25177-3747, DE94 004121, Springfield, USA, National Technical Information Service.
- DeLallo M.R., Zaharchuk R., Reuther R.B., (1996), “Performance and economics of co-firing a coal/waste slurry in advanced fluidized-bed combustion”, 21<sup>st</sup> International Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, Washington, USA, p. 183.
- Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., (1984), “The effect of temperature on the kinetics and extent of SO<sub>2</sub> uptake by calcareous materials during the fluidized bed combustion of coal”, *Proc. of the 20<sup>th</sup> Intern. Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p. 1347-1355.
- Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., (1988), “The formation of SO<sub>3</sub> in a fluidized bed”, *Combustion and Flame*, Vol. 72, p. 241-258.

- Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., (1990), “Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, p. 1175-1187.
- Desroches-Ducarne, E., Marty, E., Martin, G., Delfosse, L., (1998), “Co-combustion of coal and municipal solid waste in a circulating fluidized bed”, *Fuel*, Vol. 77(12), p. 1311.
- DGE (2001), *Energia-Estatísticas Rápidas*, Setembro de 2001, N°10, Direcção Geral da Energia, Lisboa.
- DGE (2002), *Energia-Estatísticas Rápidas de 2001*, N°11, Direcção Geral da Energia, Lisboa.
- DGE (2003), *Energia-Estatísticas Rápidas de 2001*, N°12, Direcção Geral da Energia, Lisboa.
- Di Blasi, C., Buonnano, F., Branca, C., (1999), “Reactivities of some biomass chars in air”, *Carbon*, Vol. 37, p. 1227.
- Dunmore J., (1987), “Acid Rain in Europe”, *European Environmental Yearbook 1987*, A Cutrera (Ed.), Milan, Italy, p. 665.
- Easterly, J.L., Burnham, M., (1996), “Overview of biomass and waste fuel resources for power production”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 10(2/3), p. 79-92.
- EDP, (1993), “Cinzas volantes – aplicações em cimentos e betões”, EDP - Electricidade de Portugal, DOPR - Produção Térmica, 15 p.
- EEA (2002), “Environmental signals 2002 Benchmarking the millennium”, European Environment Agency, Environmental Assessment Report, n° 9, 149 p.
- EIA/DOE, (2002), “International Energy Outlook 2002”, Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, Washington, DC, USA.
- Elliott M.A., (1981), “Chemistry of Coal Utilization”, Second Supplementary Volume, Martin A. Elliott (Eds.), Wiley-Interscience, USA.
- EPA (2002), “Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2000”, EPA 430-R-02-003, U.S. Greenhouse Gas Inventory Program, Office of Atmospheric Programs, U.S. Environmental Protection Agency.
- Essenhigh, R.H., (1981), in “Chemistry of Coal Utilization”, 2<sup>nd</sup> Suppl. Vol. (Ed. M.A. Elliot), Willey, New York, p. 1153.
- Fahlstedt, I., Lindman, E., Lindberg, T., Anderson, J., (1997), “Co-firing biomass and coal in a pressurized fluidized bed combined cycle. Results of pilot plant studies”, *Proc. 14<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, Vol. 1, p. 295-299.
- Feng, B., Liu, H., Yuan, J., Liu, D., Leckner, B., (1996), “Mechanisms of N<sub>2</sub>O formation from char combustion”, *Energy & Fuels*, Vol. 10, p. 203-208.
- Fenimore C.P. (1971), “Formation of Nitric Oxid in Premixed Hydrocarbon Flames”, 13<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, p. 373.



- Fenimore, C.P., (1976), *Combustion and flame*, Vol. 26, p. 249.
- Field M.A., Gill D.W., Morgan B.B., Hawksley P.G.W., (1967), “Combustion of pulverised coal”, *Leatherhead: The British Coal Utilization Research Association*; p. 413.
- Frankenhaeuser M., Hiltunen M., Manninen H., Palonen J., Ruuskanen J., Vartiainen T. (1994), “Emissions from co-combustion of used packaging with peat and coal”, *Chemosphere*, Vol. 29, p. 2057-2066.
- Freihaut, J.D., Zabielski, M.F., Seery, D.J., (1982), “A parametric investigation of tar release in coal devolatilisation”, *Proc. 19<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p 1150-1167.
- Friebel, J., Köpsel, R.F.W., (1999), “The fate of nitrogen during pyrolysis of German low rank coals: a parameter study”, *Fuel*, Vol. 78, p. 923-932.
- Furimsky, E., Ohtsuka, Y., (1997), “Formation of nitrogen-containing compounds during slow pyrolysis and oxidation of petroleum coke”, *Energy & Fuels*, Vol. 11(5), p. 1073-1080.
- Furusawa, T., Koyama, M., Tsujimura, M., (1985b), “Nitric oxide reduction by carbon monoxide over calcined limestone enhanced by simultaneous sulphur retention”, *Fuel*, Vol. 64, p 413-415.
- Furusawa, T., Shimizu, T., Kawaguchi, H., Kojima, T., Chihara, Y., (1987), *Proc. International Conference on Coal Science*, Butterworth-Heinemann, p. 853-856.
- Furusawa, T., Tsujimura, M., Yasunaga, K., Kojima, T., (1985a), *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p 1095-1104.
- Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M., Adschiri, T., (1985c), “Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide: Fundamental kinetics of nitric oxide reduction in fluidized bed combustion of coal”, *Fuel*, Vol. 64, p 1306-1309.
- Gast, C.H., Visser, J.G., (1995), “The co-combustion of waste wood with coal. Effects on emissions and fly-ash composition”, *APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports (1995)*, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B5, 33 p.
- Geldart, D.I., (1986), *Gas Fluidization Technology*, John Wiley & Sons (Ed.), New York, USA.
- Gibb W.H., Angus J.G. (1983), “The release of potassium from coal during bomb combustion”, *Journal of the Institute of Energy*, Vol. 56, p. 149.
- Glaborg, P., Dam-Johansen, K., Miller, J.A., Kee, R.J., Coltrin, M.E., (1994), “Modelling the thermal DeNO<sub>x</sub> process in flow reactors. Surface effects and nitrous oxides formation”, *International Journal of Chemistry Kinetics*, Vol. 26, p. 421-436.
- Glaborg, P., Jensen A.D., Johnsson, J.E., (2003), “Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 29, p. 89.

- Glaborg, P., Miller, J.A., (1994), “Mechanism and modelling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor”, *Combustion and Flame*, Vol. 99, p. 475-483.
- Goel, S., Morihara, A., Tullin, C., Sarofim, A., (1994), “Effect of NO and O<sub>2</sub> concentration on N<sub>2</sub>O formation during coal combustion in a fluidized-bed combustor”, 25<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 1051-1059.
- Goel, S., Zhang, B., Sarofim, A., (1996), “NO and N<sub>2</sub>O formation during char combustion: is it HCN or surface attached nitrogen?”, *Combustion and Flame*, Vol. 104, p. 213-217.
- Grubor, B.D., Oka, S.N., Ilic, M.S., Dakic, D.V., Arsic, B.T., (1995), “Biomass FBC combustion-bed agglomeration problems”, Proc. of the 13<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p. 515-522.
- Grupo de trabalho da biomassa florestal (2001), Relatório síntese do Forum “Energias Renováveis em Portugal”, INETI Campus do Lumiar, 12 de Novembro de 2001.
- Gulyurtlu I., Bordalo C., Penha E., Cabrita I., (1995a), “Cocombustion of coals with various types of biomass in a circulating fluidised bed combustor”, APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports (1995), Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B10, 22 p.
- Gulyurtlu I., Bordalo C., Penha E., Cabrita I., (1995b), “Comparison of the levels of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O from both circulating and bubbling beds”, Proc. of the 3<sup>rd</sup> Inter. Symposium on Coal Combustion: Science and Technology, Beijing, China, p. 421-427.
- Gulyurtlu, I., Boavida, D., Abelha, P., Miranda, M., Cabrita, I., (1999), “Combustion of cork waste in a circulating fluidised bed combustor”, Proc. of the 6<sup>th</sup> Inter. Conference on Circulating Fluidized Beds, p. 697 –704.
- Haji-Sulaiman, M.Z., Scaroni, A.W., (1991), “The calcination and sulphation behaviour of sorbents in fluidized bed combustion”, *Fuel*, Vol. 70, p. 169-176.
- Hämäläinen, J.P., Aho, M.J., (1995), “Effect of fuel composition on the conversion of volatile solid fuel-N to N<sub>2</sub>O and NO”, *Fuel*, Vol. 74, p. 1922.
- Hansen P.F.B., Andersen K.H., Wieck-Hansen K., Overgaard P., Rasmussen I., Frandsen F. J., Hansen L.A., Dam-Johansen K. (1998), “Co-firing straw and coal in a 150 MWe utility boiler: in situ measurements”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 54, p. 207.
- Hansen, P.F.B., Dam-Johansen, Bank, L., K., Østergaard, K., (1991), “Sulphur retention on limestone under fluidized-bed combustion conditions – an experimental study”, Proc. of the 11<sup>th</sup> Intern. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p. 73-82.
- Hansen, P.F.B., Dam-Johansen, K., Østergaard, K., (1993), “High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone-V. The effect of periodically changing oxidizing and reduction conditions”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 48, p. 1325-1341.
- Hansen, P.F.B., Dam-Johansen, K.D., (1993), “Limestone catalyzed reduction of NO and N<sub>2</sub>O under fluidized bed combustion conditions”, Proc. 12<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p 779-787.

- Hansen, P.F.B., Dam-Johansen, K.D., Johnsson, J.E., Hulgaard, T., (1992), Chemical Engineering Science, Vol. 47, p 2419.
- Harding, W., Brown, S., Thomas, K., (1996), “Release of NO<sub>x</sub> from the combustion of coal chars”, Combustion and Flame, Vol. 107, p. 336-350.
- Hartman, M., Trinka, O., (1980), “Influence of temperature on the reactivity of limestone particles with sulphur dioxide”, Chemical Engineering science, Vol. 35, p. 1189-1194.
- Houghton, R.A., Woodwell, G.M., (1989), “Global Climate Change”, Scientific American, pp 22.
- Hayurst A.N., Lawrence, A.D. (1992), “Emissions of nitrous oxide from combustion sources”, Prog. Energy Combustion Science, Vol. 18, p. 529-552.
- Hayurst A.N., Lawrence, A.D. (1996), “The amounts of NO and N<sub>2</sub>O formed in a fluidized bed combustor during the burning of coal volatiles and also char”, Combustion and Flame, Vol. 105, p. 341.
- Hein, K.R.G., (1995), “Combined combustion of coal, biomass and waste”, APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. I: Co-utilization of coal, biomass and waste. Summary of final conference, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo A4.
- Hein, K.R.G., Bemtgen, J.M., (1998), “EU clean coal technology, co-combustion of coal and biomass”, Fuel Process Technology, Vol. 54, p. 159-169.
- Heinzl, T., Siegle, V., Spliethoff, H., Hein, K.R.G., (1998), “Investigation of slagging in pulverised fuel co-combustion of biomass and coal at a pilot-scale test facility”, Fuel Processing Technology, Vol. 54, p. 109-125.
- Hellwig, G., (1985), “Basic of the combustion of wood and straw”, 3<sup>rd</sup> E.C. Conference, Energy from biomass, Palz W., Coombs J., Hall D.O., editors, London: Elsevier Applied Science, p. 793-798.
- Helmer, W.A., Stokke, D.D., (1998), “A case study of fluidized-bed combustion of wood/coal mixtures. Part B. The effect of wood moisture content”, Forest Products Journal, Vol. 48, p. 51-54.
- Helmer, W.A., Stokke, D.D., Sun, J., (1998), “A case study of fluidized-bed combustion of wood/coal mixtures. Part A. The effect of wood particle size”, Forest Products Journal, Vol. 48, p. 46-49.
- Henriksen N., Larsen O.H. (1997), “Corrosion in ultra supercritical boilers for straw combustion”, Materials at High Temperatures, Vol. 14, p. 227.
- Hill, S.C., Smoot, L.D., (2000), “Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems”, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26, p. 417-458.
- Hjalmarsson A.K. e Soud H., (1990), “Systems for controlling NO<sub>x</sub> from coal combustion”, IEACR/30, IEA Coal Research, 240 p.

- Houghton J.T., Jenkins, G.J., Ephraums (Eds.), **(1990)**, “Climate Change: The IPCC Scientific Assessment. New York. Cmbridge Univ. Press. 365 p.
- Houser, T.J., McCarville, M.E., Houser, B.D., **(1982a)**, Combustion and Science Technology, Vol. 27, p. 183-191.
- Houser, T.J., McCarville, M.E., Houser, B.D., **(1982b)**, Combustion and Science Technology, Vol. 29, p. 101.
- Houser, T.J., McCarville, M.E., Zhuo-Ying, G., **(1988)**, Fuel, Vol. 67, p. 642-650.
- Howard, J.R., **(1983)**, Fluidized Beds – Combustion and Applications, ISBN 0 85334 177 X, Applied Science Publishers LTD, England.
- Hulgaard, T., Glaborg, P., Dam-Johansen, K., **(1991)**, “Homogeneous formation and destruction of N<sub>2</sub>O at fluidized bed combustion conditions”, Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, Vol. 2, p 991-998.
- Hurt R., Sun J.k., Lunden M., **(1998)**, “A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion”, Combustion and Flame, Vol. 113, p. 181.
- Illán-Gómez, M., Linares-Solano, A., Radovic, L.R., Salinas-Martínez de Lecea, C., **(1996)**, “NO Reduction by Activated Carbons. 7. Some Mechanistic Aspects of Uncatalyzed and Catalyzed Reaction”, Energy & Fuels, Vol. 10, p. 158-168.
- Illán-Gómez, M., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de Lecea, C., Calo, J., **(1993)**, “Nitrogen oxide (NO) reduction by activated carbons. 1. The role of carbon porosity and surface area”, Energy & Fuels, Vol. 7, p. 146-154.
- Janse, A.M.C., de Jonge, H.G., Prins, W., van Swaaij, W.P.M., **(1998)**, Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS), Vol. 37, p. 3909.
- Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr., T.R., **(1998)**, “Combustion of biomass”, Fuel Processing Technology, Vol. 54, p. 17.
- Jenkins, R.G., Nandi S.P., Walker P.L., **(1973)**, Fuel, Vol. 52, p. 288.
- Jensen P.A., Stenholm M., Hald P. **(1997)**, “Deposition investigation in straw-fired boilers”, Energy and Fuels, Vol. 11, p. 1048.
- Jensen, A., **(1996)**, “Nitrogen chemistry in fluidized bed combustion of coal”, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- Jensen, A., Johnsson J.E., Dam-Johansen, K., **(1993)**, “Formation of nitric oxide and nitrous oxide from heterogeneous oxidation of hydrogen cyanide at fluidized bed combustion conditions”, Proc. 12<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, Vol. 1, p 447-454.
- Jensen, A., Johnsson J.E., Dam-Johansen, K., **(1996)**, “Nitrogen chemistry in FBC with limestone addition”, Proc. 26<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 3335-3342.

- Jensen, A., Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., (1996), “Nitrogen chemistry in FBC with limestone addition”, Proc. of the 26<sup>th</sup> Intern. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p. 3335-3342.
- Jensen, L.S., Jannerup, H.E., Glaborg, P., Jensen, A., Dam-Johansen, K., (2000), “Experimental investigation of NO from pulverised char combustion”, Proc. 28<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 2271-2278.
- Jinsheng, W., Anthony, E.J., (2003), “A discussion of the temperature maximum for sulfur capture efficiency in fluidized bed combustion systems”, Proc. of the 17<sup>th</sup> Intern. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, artigo FBC2003-115, 3p.
- Johnsson, J.E., (1994), “Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion”, Fuel, Vol. 73, p. 1398.
- Johnsson, J.E., Åmand, L.,-E., Dam-Johansen, K., Leckner, B., (1996), “Modeling N<sub>2</sub>O reduction and decomposition in a circulating fluidized bed boiler”, Energy & Fuels, Vol. 10, p. 970-979.
- Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., (1991), “Formation and reduction of NO<sub>x</sub> in a fluidized bed combustor”, Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p.1389-1396.
- Johnsson, J.E., Dam-Johansen, K., (1995), “Reduction of N<sub>2</sub>O over char and bed material from CFBC”, Proc. 13<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p.859-869.
- Johnsson, J.E., Jensen, A., Nielsen, J.S., (1999), “Kinetics of heterogeneous NO and N<sub>2</sub>O reduction at FBC conditions”, Proc. 15<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p 859-869.
- Johnsson, J.E., Jensen, A., Vaaben, R., Dam-Johansen, K., (1997), “Decomposition and reduction of N<sub>2</sub>O over limestone under FBC conditions” Proc. 14<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p.953-966.
- Jones, J.M., Harding, A.W., Brown, S.D., Thomas, K.M., (1995), “Detection of reactive intermediate nitrogen and sulphur species in the combustion of carbons that are models for coal chars”, Carbon, Vol. 33, p. 833-843.
- Kambara, S., Takarada, T., Toyoshima, M., Kato, K., (1995), “Relation between functional forms of coal nitrogen and NO<sub>x</sub> emissions from pulverized coal combustion”, Fuel, Vol 74, p 1247.
- Kambara, S., Takarada, T., Yamamoto, Y., Kato, K., (1993), “Relation between functional forms of coal nitrogen and formation of NO<sub>x</sub> precursors during rapid pyrolysis”, Energy & Fuels, Vol 7, p 1013.
- Kasoaka, S., Sasoloka, E., Ozaki, A., (1982), (Nenryo Kyokai Shi) Journal of the Fuel Society of Japan, Vol. 61, p. 1086.
- Kelemen, S.R., Gorbaty, M.L., Kwiatek, P.J., (1994), “Quantification of nitrogen forms in Aragonne Premium Coals”, Energy & Fuels, Vol. 8, p. 896-906.

- Kelemen, S.R., Gorbaty, M.L., Kwiatek, P.J., Fletcher, T.H., Watt, M., Solum, M.S., Pugmire, R.J., (1998), "Nitrogen transformations in coal during pyrolysis", *Energy & Fuels*, Vol. 12, p. 159-173.
- Khan, M.R., (1987), "Significance of char active surface area for appraising the reactivity of low and high-temperature chars", *Fuel*, Vol. 66, p. 1626.
- Kicherer, A., Gerhardt, T., Spliethoff, H., Hein, K.R.G., (1995), "Co-combustion of biomass/sewage sludge with hard coal in pulverized fuel semi-industrial test rig", *APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports*, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B1, 30 p.
- Kill, S., Bhatia, S.K., Dam-Johansen, K., (1996), "Modelling of catalytic oxidation of  $\text{NH}_3$  and reduction of NO on limestone during sulphur capture", *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, p. 587-601.
- Kilpinen, P., Hupa, M., (1991), "Homogeneous  $\text{N}_2\text{O}$  chemistry at fluidized bed combustion conditions: a kinetic modeling study", *Combustion and Flame*, Vol. 85, p. 94-104.
- Kilpinen, P., Norstrom, T., Muller, C., Kallio, S., Hupa, M., (1999), "Homogeneous NO and  $\text{N}_2\text{O}$  chemistry in FBC", *Workshop on NO/ $\text{N}_2\text{O}$  formation and destruction in fluidized bed combustion, 38<sup>th</sup> IEA FBC Meeting* 25p.
- Klein, M., Rotzoll, G., (1994), "Formation of  $\text{N}_2\text{O}$  and NO during fluidized bed combustion of a single coal and char particle", *Proc. 6<sup>th</sup> International Workshop on nitrous oxide emissions*, p. 239-253
- Klosky M., Anderson C., (1995), "Blending high sulphur coal with refused derived fuel to make  $\text{SO}_2$  compliant slurry fuels", *20<sup>th</sup> Inter. Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, Clearwater, Washington, USA, p. 457-465.
- Kodim D., Schultz R. (1997), "Experience in the co-combustion of biomass in a coal-fired FBC", *The future of fluidized bed combustion*, Essen, Germany, artigo 2.5, 15 p.
- Kramlich J., Linak W.P., (1994), "Nitrous Oxide Behavior in the Atmosphere, and in Combustion and Industrial Systems", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 20, p. 149.
- Kramlich, J.C., Cole, J.A., McCarthy, J.M., Lanier, W.S., McSorley, J.A., (1989), "Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames", *Combustion and Flame*, Vol. 77, p. 375.
- Kramlich, J.C., Seeker, W.R., Samuelsen, G.S., (1988), "observations of chemical effects accompanying pulverised coal thermal decomposition", *Fuel*, Vol. 67, p. 1182.
- Krammer, G., Sarofim, A.F., (1994), "Reaction of char nitrogen during fluidized bed coal combustion- Influence of nitric oxide and oxigen on nitrous oxide", *Combustion and Flame*, Vol. 97, p. 118-124.

- Krause H.H., Vaughan D.A., Cover P.W., Boyd W.K., Olexsey R.A., (1979), “Corrosion and deposits from combustion of solid wastes. Part IV: processed refuse as a supplementary fuel in a stoker-fired boiler”, Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Power, Vol. 101, p. 592.
- Kunii, D., Levenspiel, O., (1991), Fluidization Engineering, (2<sup>nd</sup> edition), Butterworth Heinemann Series in Chemical Engineering, Howard Brenner (Ed.), Massachusetts Institute of technology, USA.
- Laine, N.R., Vastola, F.J. and Walker, P.L., (1963), J. Phys. Chem., Vol. 67.
- Lambertz, J., Thomas, G., Bierbaum, K., (1998), “Emission and combustion behaviour of a raw lignite-fired CFB steam generator with co-combustion of sewage sludge”, Clean Coal Technology R&D, Joule II programe, Vol. III, paper B12, 19 p.
- Lauridsen T.C., Hyldgaard N.J., Sørensen K., Hulgaard T. (1995), “Multi circulating fluidized bed with advanced steam cycle for coal/biomass combustion”, APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B14, 20 p.
- Laursen, K., Duo, W., Grace, J.R., Lim, J., (2000), “Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones”, Fuel, Vol. 79, p. 153-163.
- Leckner, B., (1992), International Journal of Energy Research, Vol. 16, p. 351.
- Leckner, B., (1996), “Fluidized Bed Combustion: Achievements and Problems”, 26<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 3231-3241.
- Leckner, B., Åmand, L-E., (1987), “Emissions from a circulating and a stationary fluidized bed boiler: a comparison”, Proc. of the 9<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p. 891-897.
- Leckner, B., Karlsson, M., (1993), “Emissions from circulating fluidized bed combustion of mixtures of wood and coal”, Proc. of the Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion, Vol. I, p. 109-115.
- Leckner, B., Karlsson, M., Mjornell, M., Hagman, U., (1992), Journal of the Institute of Energy, Vol. 65, p. 122-129.
- Lee, Y.Y., Soares, S.M.S., Sekthria, A., (1987), “The effects of sulfated limestones on the NH<sub>3</sub>-NO-O<sub>2</sub> reaction”, Proc. 9<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p.1184-1187.
- Leppälähti, J., (1995), “Formation of NH<sub>3</sub> and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark”, Fuel, Vol. 74, p. 1363.
- Levine J.S., (1992), “The global atmospheric budget of nitrous oxide, and supplement: global change: atmospheric and climatic”, 5<sup>th</sup> International Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan.

- Li, C-Z., Nelson, P.F., (1996), “Interactions of quartz, zircon sand and stainless steel with ammonia: implications for the measurement of ammonia at high temperatures”, *Fuel*, vol. 75, p. 525-526.
- Li, C-Z., Nelson, P.F., Ledesma, E.B., Mackie, J.C., (1996), “An experimental study of the release of nitrogen from coals pyrolyzed in fluidized-bed reactors”, *Proc. 26<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p 3205-3211.
- Li, Y.H., Lu, G.Q., Rudolph, V., (1998), “The Kinetics of NO and N<sub>2</sub>O reduction over coal chars in fluidized-bed combustion”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, p. 1-26.
- Lin, L., Gitte, K., Kim, D.J., Esther, M., Bank, L., (1997), “Agglomeration phenomena in fluidized bed combustion of straw”, *Proc. of the 14<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p. 831-837.
- Lin, W., Johnsson, L.E., Dam-Johansen, K., v.d. Bleek, C.M., (1993), “Interactions between NO<sub>x</sub> emissions and desulphurization in FBC – a laboratory study of catalytic NH<sub>3</sub> oxidation over CaO based sorbents during sulphation”, *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p.1093-1100.
- Lisa, K., Salokoski, P., Hupa, M., (1991), “Heterogeneous formation and destruction of nitrous oxide under fluidized bed combustion conditions”, *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p.1027-1033.
- Liu, H., Gibbs, B.M., (1988), “The influence of limestone addition at different positions on gaseous emissions from a coal-fired circulating fluidized bed combustor”, *Fuel*, Vol. 77, p. 1569-1577.
- Liu, K., Pan, W.-P., Riley, J.T., (2000), “A study behaviour in a simulated fluidized bed combustion system”, *Fuel*, Vol. 79, p. 1115-1124.
- Lopes M.H., (2002), “Estudo do Comportamento de Metais Pesados na Combustão de Lamas Residuais Urbanas em Leito Fluidizado”, Tese de Doutorado, Universidade Nova de Lisboa.
- Lu, L., Kong, C., Sahajwalla, V., Harris, D., (2002), “Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity”, *Fuel*, Vol. 81, 1215.
- Lyngfelt, A., Åmand, L-E., Leckner, B., (1995), “Low N<sub>2</sub>O, NO and SO<sub>2</sub> emissions from circulating fluidized bed boilers”, *Proc. of the 13<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p. 1049-1057.
- Lyngfelt, A., Åmand, L-E., Leckner, B., (1997), “Progress of combustion in the furnace of a circulating fluidized bed boiler”, *Proc. of the 26<sup>th</sup> Inter. Symposium on Combustion*, The combustion Institute, p. 3253-3259.
- Lyngfelt, A., Bergqvist, K., Johnsson, F., Åmand, L-E., Leckner, B., (1993), “Dependence of sulphur capture performance on air staging in a 12 MW circulating fluidized bed boiler”, *Proc. of the 2<sup>nd</sup> Inter. Symposium on Gas cleaning at High Temperature*, Guilford, UK.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., (1989a), “SO<sub>2</sub> capture in fluidized bed boilers: re-emission of SO<sub>2</sub> due to reduction of CaSO<sub>4</sub>”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 44, p. 207-213.



- Lyngfelt, A., Leckner, B., **(1989b)**, “Sulphur capture in fluidized bed combustors: temperature dependence and lime conversion”, *Journal of the Institute of Energy*, p. 62-72.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., **(1992)**, “Residence time distribution of sorbent particles in a circulating fluidized bed boiler”, *Powder Technology*, Vol. 70, p. 285-292.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., **(1993)**, “SO<sub>2</sub> capture and N<sub>2</sub>O reduction in a circulating fluidized-bed boiler: influence of temperature and air staging”, *Fuel*, Vol. 72, p. 1553-1557.
- Lyngfelt, A., Leckner, B., **(1998)**, “Sulphur capture in circulating fluidized-bed boilers: decomposition of CaSO<sub>4</sub> under local reducing conditions”, *Journal of the Institute of Energy*, Vol. 71, p. 27-32.
- Lyon, R.K., **(1987)**, *Environmental Science Technology*, Vol. 21, p. 231.
- Malte, P.C., Pratt, D.T., **(1974)**, *Combustion Science and Technology*, Vol. 9, p. 221.
- Malte, P.C., Pratt, D.T., **(1975)**, *Proc. of the Int. Symposium on Combustion*, The combustion Institute, Vol. 15, p. 1061-1070.
- Malerius, O., Werther, J., Saenger, M., **(2001)**, “Optimization of the mercury removal in sewage sludge incineration”, *Proc. of the 16<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, FBC01-0136, 15p.
- Mann, M.D., Collings, M.E., Botros, P.E., **(1992)**, “Nitrous oxide emissions in fluidized-bed combustion: fundamental chemistry and combustion”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 18, p. 447-461.
- Manz, O.E., **(1999)**, “Coal fly ash: a retrospective and future look”, *Fuel*, Vol. 78 (2), p. 133-136.
- Martin, R.J., Brown, N.J., **(1990)**, “Analysis and modelling of nitrous oxide chemistry in lean, premixed combustion”, *Combustion and Flame*, Vol. 82, p. 312.
- Martinho, M. G. **(1998)**, “Factores Determinantes para os Comportamentos de Reciclagem”, *Dissertação de Doutoramento*, UNL, Lisboa.
- Matos, M.A.A., **(1995)**, “Formação e redução de NO<sub>x</sub> na combustão de coque em leito fluidizado”, *Tese de Doutoramento*, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal.
- Mattisson, T., Lyngfelt, A., **(1995)**, “The presence of CaS in the combustion chamber of a 12 MW circulating fluidized bed boiler”, *Proc. of the 13<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p. 819-829.
- Mattisson, T., Lyngfelt, A., **(1998)**, “A sulfur capture model for circulating fluidized-bed boilers”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, p. 1163.
- Miettinen, H., **(1996)**, “Laboratory study of N<sub>2</sub>O formation from <sup>15</sup>N-isotope-marked NO while burning char particles at FBC conditions”, *Energy & Fuels*, Vol. 10, p. 197-202.

- Miettinen, H., Abul-Milh, M., (1996), “N<sub>2</sub>O formation from combustion of char particles at FBC conditions”, *Energy & Fuels*, Vol. 10, p. 421-424.
- Miettinen, H., Paulsson, M., Strömberg, D., (1995), “Laboratory study of N<sub>2</sub>O formation from burning char particles at FBC conditions”, *Energy & Fuels*, Vol. 9, p. 10-19.
- Miettinen, H., Strömberg, D., Lindquist, O., (1991), “The influence of some oxide and sulphate surfaces on N<sub>2</sub>O decomposition”, *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p 999-1003.
- Miller J.A., Glaborg, P., (1999), “Modelling the thermal De-NO<sub>x</sub> process: closing in on a final solution”, *International Journal of Chemistry Kinetics*, Vol. 31, p. 757-765.
- Miller, J.A., Bowman, C.T., (1989), “Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, p. 287-338.
- Miller, R.S., Bellan, J., (1997), “Tar Yield and collection from the pyrolysis of large biomass particles”, *Combustion Science Technology*, Vol. 127, p. 97.
- Molina, A., Eddings, E.G., Pershing, D.W., Sarofim, A.F., (2000), “Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers”, *Progress In Energy and Combustion Science*, Vol. 26, p. 507-531.
- Mori, H., Asami, K., Ohtsuka, Y., (1996), “Role of iron catalyst in fate of fuel nitrogen during coal pyrolysis”, *Energy & Fuels*, Vol. 10, p. 1022-1027.
- Moritomi, H., Suzuki, Y., Kido, N., Ogisu, Y., (1991), “NO<sub>x</sub> emission and reduction from circulating fluidized bed combustion”, *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p.1005.
- Mulligan, T., Pomeroy, M., Bannard, J.E., (1989), “The mechanisms of the sulphation of limestone by sulphur dioxide in the presence of oxygen”, *Journal of the Institute of Energy*, p. 40-47.
- Nelson, P.F., Buckley, A.N. and Kelly, M.D., (1992), “Functional forms of nitrogen in coals and the release of coal nitrogen as NO<sub>x</sub> precursors (HCN and NH<sub>3</sub>)”, *Proc. 24<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, p 1259-1267.
- Nelson, P.F., Kelly, M.D. and Wornat, M.J.,(1991), “Conversion of fuel nitrogen in coal volatiles to NO<sub>x</sub> precursors under rapid heating conditions”, *Fuel*, Vol. 70, p. 403.
- Nelson, P.F., Li, C-Z., Ledesma, E., (1996), “Formation of HNCO from the rapid pyrolysis of coals”, *Energy & Fuels*, Vol. 10(1), p. 264-265.
- Neumann, P., Schmidt, K.G., (1993), “Reduction of mercury emissions in combustors”, *Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem*, Vol. 46(3), p. 110-111.
- Nicholls, P.M., Nelson, P.F., (2000), “Detection of HNCO during the low temperature combustion of coal chars”, *Energy & Fuels*, Vol. 14, p. 943-944.
- Ninomiya, Y., Yokoi, K., Arai, N., Hasatani, M., (1989), *Int. Chem. Eng.*, Vol. 29, p. 512.

- Noda, K., Chambrion, P., Kyotani, T., Tomita, A., (1999), “A Study of the N<sub>2</sub> Formation Mechanism in Carbon-N<sub>2</sub>O Reaction by Using Isotope Gases”, *Energy & Fuels*, Vol. 13, p. 941-946.
- Noon, C.E., Daly, M.J., (1996), “GIS-based biomass resource assessment with BRAVO”, *Biomass and Bioenergy*, Vol 10, p. 101.
- Ogada, T., Werther, J., (1996), “Combustion characteristics of wet sewage sludge in a fluidized bed, release and combustion of the volatiles”, *Fuel*, Vol. 75, p. 617-626.
- Ohlsson, O.O., (1993), “Results of performance and emission testing when cofiring blends of dRDF/coal in a 440MWe cyclone fired combustor”, *Proc. of the 10<sup>th</sup> Inter. Pittsburgh Coal Conference*, p. 505-510.
- Ohlsson, O.O., (1994), “Results of performance and emission testing when co-firing blends of dRDF/coal in a 440 MWe cyclone fired combustor”, *Alternate fuels IV conference*, New Orleans, LA, EUA, p. 39-52.
- Ohtsuka, Y., Zhiheng, W., Furimsky, E., (1997), “Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal”, *Fuel*, Vol. 76, p. 1361-1367.
- Olanders, B., Stromberg, D., (1995), “A fixed bed study of formation and reduction of nitric oxide over different sand materials at fluidized bed temperatures and concentrations”, *Proc. of the 13<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion*, ASME, p. 871-880.
- Overgaard, P., Hansen, P.F.B., (1997), “Co-firing coal and straw in a 150 MWe power boiler”, *Power-Gen Europe '97 meeting*, Madrid, Spain.
- Patel M.M., Grow D.T., Young B.C., (1988), “Combustion rates of lignite char by TGA”, *Fuel*, Vol. 67, p. 165.
- Peel, R.B., (1989), “Fluidized bed combustion and gasification of biomass”, *Proc. of the 5<sup>th</sup> E.C. Conference on Biomass for Energy and Industry*, p. 541-545.
- Pels, J.R., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Zhu, Q., Thomas, K.M., (1995), “Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis”, *Carbon*, Vol. 33(11), p.1641-1653.
- Pels, J.R., Wójtowicz, M.A., Moulijn, J.A., (1993), “Rank dependence of N<sub>2</sub>O emissions in fluidized bed combustion of coal”, *Fuel*, Vol. 72, p.373-379.
- Penninks, F., (1997), “Dual fuel (coal/wood) as innovative energy utilization technology for a 600 MWe coal fired power plant”, *1997 European Commission DG XVII solid fuels contractors meeting*, Atenas Grécia, Heliostat Ltd., p. 156-161.
- Penninks, F., Zonneveld, N., (1995), “Coal and wood fuel for electricity production: an environmentally sound solution for waste and demolition wood”, *3<sup>rd</sup> Inter. Conference on combustion Technologies for a Clean Environmental*, Lisboa, Portugal, Instituto de Combustão, Secção Portuguesa, Vol. II, artigo 34.2, p. 12-15.

- Penninks, F., Zonneveld, N., (1997), “Coal and wood fuel for electricity production: an environmentally sound solution for waste and demolition wood”, Proc. of the Quadriennial International Conference on Power Stations, Liege, Bélgica, AIM, p. 153-156.
- Perry, R.A., (1985), J. Chem. Phys., Vol. 82, p. 5485 (Referido em Kilpinen e Hupa, [1991]).
- PERSU, (1997) Ministério do Ambiente – Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos.
- Petersen, S.C.K., Hansen, K.E., (1995), “Co-firing of straw and design study and test co-firing of wood in pulverised coal fired boiler I/S Vestkraft, Unit 1”, APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B7, 32 p.
- Philippek C., Werther J., (1997), “Co-combustion of wet sewage sludge in a coal-fired circulating fluidised-bed combustor”, Journal of the Institute of Energy, Vol. 70, p. 141-150.
- Phong-Anant, D., Wibberley, L.J. and Wall, T.F., (1985), “Nitrogen oxide formation from Australian coals”, Combustion and Flame, Vol 62, p 21.
- Podolski, W.F. (1984), “Fluidized-Bed Combustion. The Science and Technology of Coal Utilization”, Cooper, Ellingson (Ed.), Plenum Press, p. 263.
- Pohl, J.H., Sarofin, A.F., (1976), “Devolatilization and oxidation of coal combustion”, Proc. 16<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 491-501.
- Preto, F.D.S., Anthony, E.J., Friedrich, F.D., (1987), “Combustion trials of rice husks in a pilot scale combustor”, Proc. of the 9<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p. 1123-1127.
- Probst H.H., Wehland P. (1995), “Co-combustion of sewage sludge and coals”, APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports, Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B19, 22 p.
- Quioto (1997), Protocolo de Quioto à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas, 11-12-1997 (versão1–originária), 22177 Legislação Internacional.
- Radovanović M., (1985), “Fluidized Bed Combustion”, M. Radovanović (Eds.), Hemisphere Publishing Corporation, 307 p.
- Radovic, L.R., (1982), Tese de Doutorado, The Pennsylvania State University.
- Radovic, L.R., Walker, P.L., and Jenkins, R.G., (1983), “Importance of carbon active sites in gasification of coals chars”, Fuel, Vol. 62, p. 849.
- Rasmussen, I., Bengtson, T., (1993), “Coal- and straw-fired cogeneration schemes: technical and logistic development”, UNIPED/IEA Conference on Thermal Power Generation and the Environment: Sharing Technical Achievements to Meet Challenges, Hamburg, Germany, artigo 933en3.30, 14 p.

- REA 2001 **(2002)**, Relatório do Estado do Ambiente 2001, Instituto do Ambiente, Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente ISBN 972-8419-66-X, Lisboa.
- Roby, R.J., Bowman, C.T., **(1987)**, “Formation of N<sub>2</sub>O in laminar, premixed, fuel-rich flames”, *Combustion and Flame*, Vol. 70, p. 119.
- Rodriguez-Mirasol, J., Ooms, A.C., Pels, J.R., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., **(1994)**, “NO and N<sub>2</sub>O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions”, *Combustion and Flame*, Vol. 99, p. 499-507.
- Rollins, M.L., Bradshaw, D.T., **(1996)**, “Wood waste cofiring: Some policy considerations”, *Bioenergy '96: Partnerships to develop and apply biomass technologies*, Vol. I, p. 578-581.
- Rüdiger, H., Greul, U., Spliethoff, H., Hein, K.R.G., **(1997)**, “Distribution of fuel nitrogen in pyrolysis products used for reburning”, *Fuel*, Vol. 76, p. 201-205.
- Russell N.V., Beeley T.J., Man C.K., Gibbins J.R., Williamson J., **(1998)**, *Fuel Process Technology*, Vol. 57, p. 113
- Ruth L.A., **(1998)**, “Energy from municipal solid waste: a comparison with coal combustion technology”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol 24, p. 545.
- Saastamionen, J.J., **(1994)**, “Fundamentals of biomass drying, pyrolysis and combustion”, IEA Biomass Combustion Conference, AII, Cambridge.
- Saenger, M., Werther, J., Hanßen, H., **(1999a)**, “Concentrations and mass balance of mercury in a fluidized bed sewage sludge incineration plant”, 15<sup>th</sup> Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, FBC99-0041, 12p.
- Saenger, M., Werther, J., Lungwitz, H., **(1999b)**, “Mercury emissions from German fluidized bed sludge incinerators – a status report”, 15<sup>th</sup> Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, FBC99-0042, 12p.
- Sami, M., Annamalai, K., Wooldridge, M., “Co-firing of coal and biomass fuel blends”, **(2001)**, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 27, p. 171-214.
- Saxena, S.C., Jotshi, C.K., **(1994)**, “Fluidized-bed incineration of waste materials”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 20, p. 281-324.
- Schäfer, S., Bonn, B., **(2000)**, “Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part 1. Homogeneous reactions”, *Fuel*, Vol. 79, p. 1239-1246.
- Schäfer, S., Bonn, B., **(2002)**, “Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part 2: heterogeneous reactions involving limestone”, *Fuel*, Vol. 81, p. 1641-1646.
- Schneider K., **(1998)**, “Dosing, transport and injection of waste wood into a boiler with fluidised bed firing system. Bulk Solids Handling”, p. 266.

- Schouten, J.C., van den Bleek, C.M., (1995), "Sulfur retention and NO<sub>x</sub> reduction: the sure model", Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion, Research, Development and Applications, Amesterdão, Elsevier.
- Senneca O., Salatino P., Masi S., (1998), 27<sup>th</sup> International Symposium on Combustion. Pittsburgh, USA: The Combustion Institute, p. 2991
- Shim, H., Hurt, R., (2000), "Termal annealing of chars from diverse organic precursors under combustion-like conditions", Energy and Fuels, 14(2), 340.
- Shimizu, T., Fujita, D., Ishizu, K., Kobayashi. S., Inagaki, M., (1993b), "Effect of SO<sub>2</sub> removal by limestone on NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from a circulating fluidized bed combustor", 12<sup>th</sup> Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, Vol. 1, p. 611-617.
- Shimizu, T., Hasegawa, M., Inagaki, M., (2000), "Effect of water vapor on reaction rates of limestone-catalyzed NH<sub>3</sub> oxidation and reduction of N<sub>2</sub>O under fluidized bed combustion conditions", Energy & Fuels, Vol. 14(1) p. 104-111.
- Shimizu, T., Inagaki, M., (1993), "Decomposition of N<sub>2</sub>O over limestone under fluidized bed combustion conditions", Energy & Fuels, Vol. 7, p. 648-654.
- Shimizu, T., Ishizu, K., Kobayashi. S., Shikada, S., Inagaki, M., (1993a), Journal Japan Institute of Energy, Vol. 72, p. 189.
- Shimizu, T., Tachiyama, Y., Souma, M., Inagaki, M., (1991), "Emission control of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O of bubling fluidized bed combustor", 11<sup>th</sup> Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, Vol. 1, p. 695-700.
- Shimizu, T., Tachiyama, Y., Fujita, D., Kumazawa, K., Wakayama, O., Ishizu, K., Kobayashi. S., Shikada, S., Inagaki, M., (1992), "Effect of SO<sub>2</sub> removal by limestone on NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from a circulating fluidized bed combustor", Energy & Fuels, Vol. 6, p. 753-757.
- Sloss L. L. (1991), "NO<sub>x</sub> emissions from coal combustion", IIEACR/36, IEA Coal Research, 62 p.
- Smith, I.W., (1982), "The combustion rates of coal chars: a review", 19<sup>th</sup> International Symposium on Combustion. Pittsburgh, USA: The Combustion Institute, p. 1045.
- Smoot L.D., (1993), "Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficiency Use", Coal Science and Technology, Vol. 20 (Ed. Smoot), p. 239.
- Smoot L.D., Smith P.J., (1985), "Coal Combustion and Gasification" The Plenum Chemical Engineering Series, (Ed. Dan Luss), p. 55,119.
- Solomon, P.R. and Colket, M.B., (1978), "Evolution of fuel nitrogen in coal devolatilization", Fuel, Vol 57, p 749.
- Solomon, P.R., Hamblen, D.G., Carangelo, R.M., Krause, J.L., (1982), "Coal thermal decomposition in an entrained flow reactor", Proc. 19<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 1139-1149.
- Soud H., Mitchell S.C., (1997), "Particulate control handbook", IEACR/93, IEA Coal Research, 201 p.

- Soud H., Takeshita M., (1994), “FGD handbook (2nd edition)”, IEACR/65, IEA Coal Research, 438 p.
- Spliethoff, H., Hein, K.R.G., (1998), “Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized bed fuel furnaces”, Fuel Process Technology, Vol. 54, p. 189-205.
- Stantan, J.E., (1983), “Fluidized beds combustion and applications. Ch.5 Sulphur retention in fluidized bed combustion”, J.R. Howard Edition, Applied Science Publishers.
- Stantan, J.E., (1983), “Sulphur retention in fluidized bed combustion”, Fluidized Bed Combustion and Applications, Ch. 5, J.R. Howard (ed.), Applied Science Publishers, p. 199-225.
- Sundermann, B., Rubach, T., Rensch, H.P., (1995), “Feasibility study on the co-combustion of coal/biomass/sewage sludge and municipal solid waste for plants with 5 and 20 MW thermal power using fluidized bed technology”, APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.), artigo B21, 30 p.
- Suuberg E., Wojtowicz M., Calo J.M., (1988), 22<sup>th</sup> International Symposium on Combustion. Pittsburgh, USA: The Combustion Institute, p. 79
- Suzuki, Y, Moritomi, H., Kido, N., Ikeda, M., Suzuki, K., Torikai, K., (1992), “N<sub>2</sub>O formation from chars and heterogeneous reaction with char and CaO”, Proc. 5<sup>th</sup> International Workshop on Nitrous Oxide Emissions, (paper 5-4), 9 pp.
- Suzuki, Y., Moritomi, H., Kido, N., (1991), 4<sup>th</sup> SCEJ Symposium on Circulating Fluidized Beds.
- Swanekamp, R., (1995), “Biomass co-firing technology debuts in recent test burns”, Power, Vol. 139, p. 51-53.
- Takeshita, M., (1994), “Environmental Performance of Coal-fired FBC”, IEACR/75, IEA Coal Research, 90 p.
- Tang, J.T., Engstrom, (1987), Proc. of the 9<sup>th</sup> Inter. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, p. 38-54.
- Tarelho, L., (2001), “Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado”, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Teng, H, Suuberg, E., Calo, J., (1992), “Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: the NO-carbon gasification reaction”, Energy & Fuels, Vol. 6, p. 398-406.
- Thomas, K., Grant, K., Tate, K., (1993), “Nitrogen-doped carbon-13 materials as models for the release of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O during coal char combustion”, Fuel, Vol. 72, p. 941-947.
- Thomas, K.M., (1997), “The release of nitrogen oxides during char combustion”, Fuel, Vol. 76, p. 457-473.

- Tian, F-J., Li, B-Q., Chen, Y., Li, C-Z., (2002), “Formation of NO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part V. Pyrolysis of a sewage sludge”, *Fuel*, Vol. 81, p. 2203-2208.
- Tillman, D., Battista, J., Hughes, E., (1998), “Cofiring wood waste at the Seward generation ststion”, *Proc. of the 23<sup>rd</sup> International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*, Clearwater, USA, p. 371-383.
- Tillman, D.A., Reardon, L., Rollins, M., (1996), “Cofiring alternate fuels in coal-fired cyclone boilers”, *American Flame Research Committee 1996 International Symposium, CARNOT, USA*, 16 p.
- Tomita A., Mahajan O.P., Walker O.P., (1977), *Fuel*, Vol. 56, p. 137.
- Tsai C., Scaroni A.W., (1987), “Reactivity of bituminous coal chars during the initial stage of pulverized-coal combustion”, *Fuel*, Vol. 66, p. 1400.
- Tseregounis, S.I., Smith, O.I., (1984), *12<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, The Combustion Institute*, p. 761-766.
- Tsubouchi, N., Ohshima, Y., Xu, C., Ohtsuka, Y., (2001), “Enhancement of N<sub>2</sub> formation from the nitrogen in carbon and coal by calcium”, *Energy & Fuels*, Vol. 15, p. 158-162.
- Tsujimura, M., Furusawa, T., Kunni, D., (1983), *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 16, p. 524.
- Tullin, C., Goel, S., Morihara, A., Sarofim, A., Beer, J., (1993), “Nitrogen oxide (NO and N<sub>2</sub>O) formation for coal combustion in a fluidized bed: effect of carbon conversion and bed temperature”, *Energy & Fuels*, Vol. 7, p. 796-802.
- Tyler R.J., (1979), “Flash pyrolysis of coals. 1.Devolatilization os a Victorian brown coal in a small fluidized-bed reactor”, *Fuel*, Vol. 58, p. 680.
- Valk, M., (1995), “Atmospheric fluidized bed coal combustion”, Valk ed., Elsevier, New York.
- van de Kamp W.L., Morgan D.J. (1996), “The co-firing of pulverised bituminous coals with straw, waste paper and municipal sewage sludge”, *Combustion Science and Technology*, Vol. 121, p. 317.
- van Doorn J., Bruyn P., Kos B., Hanse J., (1995), “Combined combustion of biomass, municipal sludge and coal in an atmospheric fluidised bed installation”, *APAS Clean Coal Technology Programme 1992-1994, Vol. II: Combined combustion of biomass/sewage sludge and coals. Final reports Bemtgen J.M., Hein K.R.G., Minchener A.J. (Eds.)*, artigo B12, 28 p.
- van Doorn J., Bruyn P., Vermeij, P., (1996), “Combined combustion of biomass, municipal sludge and coal in an atmospheric fluidised bed installation”, *Proc. 9<sup>th</sup> European Bioenergy Conference*, Vol. 2, p. 1007-1012.
- Vesterinen, R., Flyktman, M., (1996), “Organic emissions from co-combustion of RDF with wood chips and milled peat in a bubbling fluidized bed boiler”, *Chemosphere*, Vol. 32 (4), p. 681-689.



- Walsh, P.M., Chaung, T.Z., Dutta, A., Beér, J., Sarofim, A.F., (1982), “Nitric oxide reduction in the freeboard of a fluidized bed coal combustor”, Proc. 19<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 1281-1289.
- Wang, J., Anthony, E.J., (2003), “A discussion of the temperature maximum for sulphur capture efficiency in fluidized bed combustion systems”, 17<sup>th</sup> Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, FBC2003-115, 3 p.
- Wang W., Thomas M.K., (1992), “The release of nitrogen species from carbons during gasification: models for coal char gasification”, Fuel, Vol. 71, p. 871.
- Wang, J., Liu, H., Lu, J., Liu, D., Xia, X., MA, L., (1998), “Emission control during co-combustion of coal and biomass in a fluidized bed combustor”, Proc. of the Adelaide Inter. Workshop: Thermal energy engineering and the environment, Australia, p. 453-464.
- Wang, W., Brown, S., Hindmarsh, C., Thomas K., (1994a), “NO<sub>x</sub> release and reactivity of chars from a wide range of coals during combustion”, Fuel, Vol. 73, p. 1381-1388.
- Wang, W., Brown, S., Thomas, K., Crelling, J., (1994b), “Nitrogen release from a rank series of coals during temperature programmed combustion”, Fuel, Vol. 73, p. 341-347.
- Wanzl, W., Jahns, P. and van Heek, (1991), Proc. International Conference on Coal Science, Butterworth-Heinemann, p. 997-1000.
- Wells W.F., (1991), Smoot L.D., “Relation between reactivity and structure for coals and chars”, Fuel, Vol. 70, p. 454.
- Wenli, D., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K., (1990), “Widening then temperature range of the thermal DeNO<sub>x</sub> process. An experimental investigation”, Proc. 23<sup>th</sup> Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 297-303.
- Werther, J., Ogata, T., (1999), “Sewage sludge combustion”, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 25, p. 55-116.
- Werther, J., Saenger, M., Hartge E-U., Ogata, T., Siagi, Z., (2000), “Combustion of agricultural residues”, Progress in Energy and Combustion Science”, Vol. 26, p. 1-27.
- Wieck-Hansen, K., (1996), “Summary of Midkraft report”, Denmark. Referido em Davidson [1999].
- Wieck-Hansen, K., Hansen, P.B., (1998), “Characterization of fly ash from co-combustion of biomass in a pulverized coal fired power boiler”, Painel apresentado na 10<sup>th</sup> European Conference on Biomass for energy and Industry, Würzburg, Germany, 8-11 Junho.
- Wieczorek-Ciurowa, K., (1995), “Analysis, catalytic sulphation of limestone/lime, with platinum: a thermal analysis study”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 38, p. 2101-2107.
- Winter, F. Löffler, G.; Wartha, C.; Hofbauer, H.; Preto, F.; Anthony, E.J., (1999): “The NO and N<sub>2</sub>O formation mechanism under circulate fluidized bed conditions: From the single particle to the pilot-scale”, Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 77, p. 275-283.

- Winter, F., Wartha, C., Hofbauer, H, **(1997)**, “The relative importance of radicals on the N<sub>2</sub>O and NO formation and destruction paths in a quartz CFBC”, 14<sup>th</sup> Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, Vol. 2, p. 1131-1137.
- Winter, F., Wartha, C., Löffler, G., Hofbauer, H, **(1996)**, “The NO and N<sub>2</sub>O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized-bed combustion”, Proc. 26<sup>th</sup> Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p 3325-3334.
- Wittler, W., Schütte, K., Rotzoll, G., Shügerl, K., **(1988)**, “Heterogeneous reduction of nitric oxide by carbon monoxide on quartz surfaces”, Fuel, Vol. 67, p. 438-440.
- Wójtowicz, M.A., Bassilakis, R., Serio, M.A., **(2001)**, “Ammonia and hydrogen cyanid release during coal pyrolysis at low heating rates”, ACS Div. Fuel Chem. Prepr., Vol. 46, p. 133-137.
- Wójtowicz, M.A., Oude Lohuis, J.A., Tromp, P.J.J., Moulijn, J.A., **(1991)**, “N<sub>2</sub>O formation in fluidized bed combustion of coal”, Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, Vol. 2, p.1013-1020.
- Wójtowicz, M.A., Pels, J.R., Moulin, J.A., **(1993)**, “Combustion of a coal as a source of N<sub>2</sub>O emission”, Fuel Processing Technology, Vol. 34, p. 1-71.
- Wójtowicz, M.A., Pels, J.R., Moulin, J.A., **(1994)**, “N<sub>2</sub>O emission control in coal combustion”, Fuel, Vol. 73, p. 1416.
- Wójtowicz, M.A., Pels, J.R., Moulin, J.A., **(1995)**, “The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion”, Fuel, Vol. 74, p. 507-516.
- World Coal **(1996)**, “Co-firing friend or foe?”, World Coal, p. 38-42.
- Wornat, M.J., Hurt, R.H., Yang N.Y.C., Headley, T.J., **(1995)**, “Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion”, Combustion and Flame, Vol. 100, p. 131-143.
- Wu, Z., Ohtsuka, Y., **(1997)**, “Key factors for formation of N<sub>2</sub> from low rank coals during fixed bed pyrolysis: pyrolysis conditions and inherent minerals”, Energy & Fuels, Vol. 11, p. 902-908.
- Xu, J., Xie, W., Han, W., Dicken, L., Riley, J.T., Pan W-P, **(1998)**, “The effect of chlorine on emissions from atmospheric fluidized bed combustors”, American Chemical society, Division of Fuel chemistry, Vol. 43(1), p. 152-156.
- Yasanuga, K., Furusawa, T., **(1986)**, Proc. of 51<sup>st</sup> Annual Meeting, Chemical Engineering Society of Japan, p. 417.
- Yates, J.G., **(1983)**, “Fundamental of fluidized bed chemical processes”, London: Butterworth.
- Yue, G.X., Pereira, F.J., Sarofim, A.F., Bèer, J.M., **(1992)**, “Char nitrogen conversion to NO<sub>x</sub> in a fluidized bed”, Combustion Science Technology, Vol. 83, p. 245-256.
- Zaugg, S.D., Blackham, A.U., Hedman, P.O., Smoot, L.D., **(1989)**, “Sulphur pollutant formation during coal combustion”, Fuel, Vol. 68, p. 346-353.

- Zeldovich, Y.B., (1946), “The oxidation of nitrogen in combustion and explosions”, Acta Physicochem USSR, Vol. 13, p. 373-379.
- Zevenhoven, R., Yrjas, P., Hupa, M., (1998), “Sulfur dioxide capture under PFBC conditions: the influence of sorbent particle structure”, Fuel, Vol. 77, p. 285-292.
- Zhang, H., Fletcher, T.H., (2001), “Nitrogen transformations during secondary coal pyrolysis”, Energy & Fuels, Vol. 15, p. 1512-1522.
- Zhang, L., Sato, A., Ninomiya, Y., Sasaoka, E., (2003), “In situ desulfurization during combustion of high-sulfur coals added with sulfur capture sorbents”, Fuel, Vol. 82, p. 255-266.
- Zijlma, G.J., Gerritsen, C.M., van den Bleek, C.M., (1999a), “NO<sub>x</sub> formation and reduction with NH<sub>3</sub> in fluidized bed combustion – The influence of O<sub>2</sub> concentration on the kinetics”, Proc. 15<sup>th</sup> Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, CD\_FBC99-0168.
- Zijlma, G.J., Gerritsen, C.M., van den Bleek, C.M., (1999b), “Influence of oxygen on the formation and reduction of NO and NH<sub>3</sub> in circulating fluidized bed combustors”, Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conference on Circulating Fluidized Bed Combustion, p. 653-658.
- Zijlma, G.J., Jensen, A., Johnsson, J.E., van den Bleek, C.M., (2000), “The influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on the reactivity of limestone for the oxidation of NH<sub>3</sub>”, Fuel, Vol. 79, p. 1449-1454.
- Zolin A., Jensen A.D., Jensen P.A., Dam-Johansen K., (2002), “Experimental study of char thermal deactivation”, Fuel, Vol. 81, p. 1065.

## ANEXO A

### A.1 – A EMISSÃO DE POLUENTES E A QUALIDADE DO AR

O enquadramento da política de protecção e melhoria da qualidade do ar está englobado na política geral de preservação e melhoria do ambiente e da defesa da sua qualidade consignada na Lei de Bases do Ambiente (Lei n.º 11/87, de 7 de Abril).

O Decreto-Lei n.º 352/90, de 9 de Novembro, reconheceu ser indispensável tomar as medidas adequadas de prevenção da poluição atmosférica provocada pelas instalações industriais vindo a limitar, pela primeira vez, as emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão. Este decreto-lei consigna o quadro habilitando à transposição para o direito interno a directiva n.º 88/609/CEE (relativa às grandes instalações de combustão), a directiva n.º 89/369/CEE (sobre prevenção da poluição atmosférica provocada por incineradores), a directiva n.º 86/427/CEE (que fixa novos valores limite e valores guia de qualidade do ar para o SO<sub>2</sub> e partículas)

Neste sentido, a Portaria n.º 286/93, de 12 de Março, fixou os valores limite de emissão geral e sectorial, de poluentes por fontes fixas, tendo em conta a natureza, as quantidades e a nocividade das emissões em causa, por forma a satisfazer as exigências de protecção do ambiente e de bem-estar das populações. Possibilitou a transposição para o direito interno das directivas relativas aos valores limite e valores guia para o SO<sub>2</sub> e partículas em suspensão (80/779/CEE e 89/427/CEE), NO<sub>x</sub> (85/203/CEE), chumbo (82/884/CEE) e definiu os métodos de medição e procedimentos para a sua aplicação.

Com a experiência recolhida durante a vigência da portaria acima referida, houve necessidade de se introduzir uma alteração, nomeadamente a inclusão no seu anexo VI de um n.º 12 especialmente dedicado à cogeração. Este ajustamento foi definido pela Portaria n.º 1058/94, de 2 de Dezembro.

O texto da Directiva n.º 89/1369/CEE, de 8 de Junho, aconselha à introdução de alguns ajustamentos à Portaria n.º 286/93, de 12 de Março, nomeadamente no que se refere, no seu n.º 11.1 do anexo VI à incineração de resíduos urbanos. A Portaria n.º 125/97 de 21 de Fevereiro, vem alterar aquele ponto.

O Decreto-Lei n.º 273/98, de 2 de Setembro, consagra o quadro legislativo existente e opera a transposição para direito interno da Directiva n.º 94/67/CE, do Conselho, de 16 de Dezembro de 1994, relativa à incineração de resíduos perigosos, alterando o n.º 11.2 do anexo VI da Portaria n.º 286/93, de 12 de Março, por forma que sejam transpostas as disposições constantes desta directiva no que respeita à poluição atmosférica.

Passados quase 10 anos sobre a aprovação do Decreto-Lei n.º 352/90, de 9 de Novembro, verificaram-se significativas alterações, a nível político e científico, ligadas à gestão do recurso ar. Por outro lado, a Directiva n.º 96/62/CE (institui um novo quadro habilitante em matéria de gestão da qualidade do ar), do Conselho, de 27 de Setembro, sugere a necessidade de ser alterada a Portaria n.º 286/93, de 12 de Março. Deste modo, o Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho, vem revogar os artigos 3.º, 5.º, 6.º, 7.º, 8.º, 26.º, 27.º e 29.º do Decreto-Lei n.º 352/90, de 9 de Novembro e os nos 1.º a 4.º da Portaria n.º 286/93, de 12 de Março.

O Programa Nacional de Redução das Emissões das Grandes Instalações de Combustão, adoptado em 1996 na linha de orientação do Decreto-Lei n.º 352/90, de 9 de Novembro, estabelece três metas faseadas no tempo para a redução de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>. A última etapa encontra-se na fase final terminando no fim do ano 2003. Importa pois, assegurar a continuidade da estratégia de minimização das emissões dos poluentes mencionados. Por outro lado, as imposições derivadas da Directiva n.º 2001/80/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro (relativa à limitação das emissões de certos poluentes para a atmosfera de grandeza instalações de combustão) levaram à fixação de novos valores limite para as novas instalações pelo Decreto-Lei n.º 178/2003, de 5 de Agosto. Este diploma revoga os nos 5, 6 e 7 do artigo 13.º, os nos 2 e 3 do artigo 17.º do Decreto-Lei n.º 352/90, de 9 de Novembro, bem como o disposto nos 9.1.1, 9.1.2, 9.1.3, 9.2, 9.3 e 9.5, todos do anexo VI da Portaria n.º 286/93, de 12 de Março, e a Portaria n.º 399/97, de 18 de Junho.

Existe uma Directiva Europeia sobre incineração de resíduos (Directiva 76/2000/CE, de 18 de Dezembro) a qual até ao momento ainda não foi transposta para o direito interno. Esta, fundamentalmente, opta por juntar num único texto a incineração e a co-incineração de resíduos e de resíduos perigosos, estabelecendo limites de emissão de poluentes, tornando a legislação mais transparente e de mais fácil consulta.

## A.2 – RESÍDUOS E ATERROS

- Gestão de Resíduos:

Uma adequada gestão de resíduos deve garantir que estes sejam valorizados ou eliminados, evitando ou reduzindo ao mínimo os seus efeitos sobre o ambiente e a saúde pública, estabelecendo o Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos, nomeadamente determinando que as operações de gestão de resíduos estão sujeitas a autorização prévia, abrangendo as operações de incineração (revoga o D.L. n.º 310/95, de 20 de Novembro e a Portaria n.º 322/95, de 28 de Novembro) e transpõe a Directiva n.º 94/62, de 31 de Dezembro.

De seguida, apresenta-se ainda alguma legislação relevante sobre esta temática:

- Resíduos:

Portaria n.º 459/98, de 11 de Maio (II série) – estabelece os requisitos a que deve obedecer o processo de autorização prévia, das operações de armazenagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos ou outros tipos de resíduos.

Portaria n.º 15/96, de 23 de Janeiro – aprova os tipos de operações de eliminação e de valorização de resíduos.

Portaria n.º 818/97, de 5 de Setembro – aprova a lista harmonizada de resíduos (CER-Catálogo Europeu de Resíduos) e a lista de resíduos perigosos.

Decreto-Lei n.º 142/96, de 23 de Agosto – cria o Instituto de Resíduos (INR), sob a tutela do Ministério do Ambiente.

Portaria n.º 961/98, de 10 de Novembro – estabelece os requisitos a que deve obedecer o processo de autorização prévia das operações de armazenagem, tratamento e eliminação de resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos e outros tipos de resíduos.

- Lamas:

Decreto-Lei n.º 446/91, de 22 de Novembro – Transpõe a Directiva n.º 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de Junho, relativa à utilização agrícola das lamas provenientes das ETAR.

Portaria nº 176/96, de 3 de Outubro (II Série) – Fixa os valores permitidos para a concentração de metais pesados nos solos receptores de lamas e nas lamas para utilização na agricultura como fertilizantes, bem como as quantidades máximas que poderão ser introduzidas anualmente aos solos agrícolas.

Portaria nº 177/96, de 3 de Outubro (II Série) – Fixa as regras sobre a análise das lamas e dos solos.

- Aterros:

Decreto-Lei nº 321/99, de 11 de Agosto – Regula a instalação e funcionamento de aterros para resíduos industriais banais (RIB).

Decreto-Lei nº 544/99, de 13 de Dezembro – Estabelece as regras relativas à construção, exploração e encerramento de aterros de resíduos resultantes da actividade extractiva.

Directiva-99/31/CE, de 26 de Abril – Relativa à deposição de resíduos em aterro.

Decreto-Lei 152/2002 , de 23 de Maio – Regula a instalação, a exploração, o encerramento e a manutenção pós-encerramento de aterros e estabelece as características técnicas específicas para cada classe de aterros.

## ANEXO B

*Quadro B.1 – Valores Limites de Emissão para a atmosfera relativa ao regime geral de queima de combustíveis [Portaria n.º 286/93 de 12 de Março de 1993].*

Tipo de Emissão	VLE [mg/m <sup>3</sup> (n)_8% O <sub>2</sub> ]
<b>Partículas</b>	300
<b>SO<sub>2</sub></b>	2700
<b>NO<sub>x</sub> (expresso como NO<sub>2</sub>)</b>	1500
<b>CO</b>	1000
<b>COT</b>	50
<b>HCl (expresso como Cl)</b>	250
<b>Hg</b>	0,2

*Quadro B.2 – Valores Limites de Emissão para a atmosfera relativa à queima de combustíveis sólidos em grandes instalações (> 50MWt) [DL n.º 178/2003 de 5 de Agosto de 2003].*

- Instalações Existentes – Instalações com licença de exploração requeridas antes de 27 de Novembro de 2002 e que entrem em funcionamento até 27 de Novembro de 2003.

VLE Tipo de Emissão	Concentração [mg/m <sup>3</sup> (n)_6% O <sub>2</sub> ]		
	50 - 100 MWt	100 - 500 MWt	> 500 MWt
<b>Partículas</b>	100	100	50
<b>SO<sub>2</sub></b>	2000	2000-400	400
<b>NO<sub>x</sub></b>	600	600	500

- Novas Instalações – Instalações com licença de exploração requeridas depois de 27 de Novembro de 2002 ou que entrem em funcionamento após 27 de Novembro de 2003.

Tipo de Emissão	Concentração [mg/m <sup>3</sup> (n)_6% O <sub>2</sub> ]		
	50 - 100 MWt	100 - 500 MWt	> 500 MWt
<b>Partículas</b>	50	30	30
<b>SO<sub>2</sub></b>	850	850-200	200
<b>NO<sub>x</sub></b>	400	300	200



*Quadro B.3 – Valores Limites de Emissão para a atmosfera relativa à incineração de resíduos  
[Directiva 76/CE/2000 do Parlamento Europeu e do Conselho de 4 de Dezembro de 2000]*

<b>Limites expressos em concentração: [mg/m<sup>3</sup>(n)] corrigidos para 11%O<sub>2</sub></b>							
	<b>CO<sup>*</sup></b>	<b>NO<sub>x</sub><sup>**</sup></b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>COT</b>	<b>Partículas<sup>***</sup></b>	<b>HCl</b>	<b>Hg</b>
<b>VLE</b>	50	200	50	10	10	10	0,05

**Notas:**

<sup>\*</sup>A autoridade competente pode autorizar isenções para instalações de incineração que utilizem tecnologia de leito fluidificado, desde que a licença preveja um valor-limite de emissão para o monóxido de carbono (CO) não superior a 100 mg/m<sup>3</sup>, como valor médio por hora.

<sup>\*\*</sup>A autoridade competente pode autorizar derrogações em relação ao NO<sub>x</sub> para as instalações de incineração existentes:

- de capacidade nominal  $\leq$  6 toneladas por hora, desde que a licença preveja que os valores médios diários não ultrapassem 500 mg/m<sup>3</sup>, até 1 de Janeiro de 2008,
- de capacidade nominal  $>$  6 toneladas por hora mas  $\leq$  16 toneladas por hora, desde que a licença preveja que os valores médios diários não ultrapassem 400 mg/m<sup>3</sup>, até 1 de Janeiro de 2010;
- de capacidade nominal  $>$  16 toneladas por hora, mas  $<$  25 toneladas por hora e que não produzam águas residuais, desde que a licença preveja que os valores médios diários não ultrapassem 400 mg/m<sup>3</sup>, até 1 de Janeiro de 2008.

<sup>\*\*\*</sup> Até 1 de Janeiro de 2008, a autoridade competente pode autorizar derrogações em relação às poeiras (partículas) para as instalações de incineração existentes, desde que a licença preveja que os valores médios diários não ultrapassem 200 mg/m<sup>3</sup>.

## ANEXO C

*Quadro C.1 – Valores Limite de Emissão para a atmosfera de poluentes gasosos para a combustão de carvão, para a combustão de resíduos e para a co-combustão de carvão com resíduos em leito fluidizado.*

VLE Combustível	Concentração:[mg/m <sup>3</sup> (n)] para 11% de O <sub>2</sub> nos gases de combustão						
	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	COVs	Partículas	HCl	Hg
<b>100% Carvão</b>	769	133	267	38	20	192	0,15
<b>80AS+20RPP</b>	695	141	243	35	19	172	0,14
<b>60AS+40RPP</b>	602	150	213	31	18	147	0,13
<b>70CC1+30CDR</b>	602	150	212	31	17	147	0,13
<b>65US+35BG1</b>	644	146	226	33	18	158	0,13
<b>50CC2+50BG2</b>	528	157	188	28	16	127	0,12
<b>60JW+40SR</b>	564	154	200	30	17	137	0,12
<b>100% Resíduo</b>	100	200	50	10	10	10	0,05