



Paula Alexandra Lourenço Teixeira

Mestre em Química Analítica Aplicada

**Estudo da formação de depósitos e aglomeração
de cinzas durante a combustão de biomassa em
leito fluidizado e co-combustão com carvão para
minimizar a sua ocorrência**

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em
Energia e Bioenergia

Orientadora: M. Helena Lopes, Doutora, LNEG

Co-orientadores: Ibrahim Gulyurtlu, Doutor, LNEG
Nuno Lapa, Professor Doutor, FCT

Júri

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Félix Trindade Lobo

Arguentes: Prof. Doutor José Carlos Fernandes Teixeira
Prof. Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal

Vogais: Doutora Isabel Maria Palma Aleixo Cabrita
Prof. Doutora Benilde Simões Mendes
Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho

 FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2012

Título: Estudo da formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado e co-combustão com carvão para minimizar a sua ocorrência

Autor: Paula Alexandra Lourenço Teixeira

Copyright: A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Aos meus filhos

Sofia e Dinis

“O amor é a única coisa que cresce à medida que se reparte”

(Saint-Exupéry)

Agradecimentos

Ao Sérgio Alcobia, o meu marido, quero agradecer a compreensão, otimismo, carinho, apoio e incentivo inquestionável com que me tem acompanhado, em especial, ao longo deste último ano.

Aos meus filhos, Sofia e Dinis, agradeço os sorrisos, abraços e brincadeiras com que me ajudaram a superar os momentos de maior desânimo.

Aos meus pais agradeço o apoio e incentivo que me têm dado ao longo da vida, bem como, a energia positiva que me transmitem.

À Doutora Helena Lopes, minha orientadora, quero agradecer a sugestão deste atual e interessante tema, bem como o apoio, conselhos e orientação científica. Agradeço igualmente a disponibilidade e revisão cuidada deste trabalho.

Ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu, meu co-orientador e coordenador do projeto COPOWER, agradeço o incentivo, conselhos e orientação científica, bem como, o facto de ter possibilitado a minha integração no projeto COPOWER.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, meu co-orientador, quero agradecer o apoio, conselhos e disponibilidade demonstrada.

À Direção da atual UEZ-LNEG e do antigo DEECA-INETI, agradeço a disponibilização de meios e recursos indispensáveis à realização de todo o trabalho.

Ao DCTB (antigo GDEH/Ubia) da FCT/UNL quero agradecer o apoio financeiro, que permitiu a divulgação do trabalho realizado em conferências e *workshops*.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia agradeço o apoio financeiro prestado através da atribuição de uma Bolsa de Doutoramento, Ref.^ª SFRH/BD/30076/2006, sem a qual a realização desta dissertação não teria sido possível.

À Comissão Europeia quero agradecer o financiamento, através do 6^º Programa Quadro, do projeto “COPOWER – Synergy effects of co-processing biomass with coal and non-toxic wastes for heat and power generation”, essencial à realização da presente dissertação.

Quero agradecer à vasta equipa que colaborou na realização dos ensaios de combustão e monitorização de efluentes, nomeadamente, o Doutor Pedro Abelha, a Eng.^ª Ana Teresa Crujeira, Mestre Rui Pereira, Eng.^º. Paulo Granja, Mestre David Salema e Dr.^ª Cláudia Sargaço, sem os quais não teria conseguido obter resultados experimentais.

Ao Doutor Mário Dias, agradeço o incentivo e apresentação do software Factsage que se revelou bastante útil no desenvolvimento do presente trabalho. Ao Doutor Pedro Abelha agradeço os inúmeros esclarecimentos na área da combustão em LF.

À Doutora Dulcinia Santos agradeço a disponibilidade com que sempre me acompanhou nas análises de MEV-EED e à Dr.^a Maria Pinho pela valiosa colaboração na preparação das amostras. À Sr.^a D. Teresa Magalhães agradeço a realização das análises de DRX.

Às minhas amigas e colegas de laboratório, a Mestre Márcia Freire, Mestre Margarida Galhetas e Eng.^a Susana Gomes, agradeço a realização de alguns ensaios, mas acima de tudo, a amizade e companheirismo demonstrado.

À Sr.^a D. Ana Passarinho agradeço a amizade sincera, incentivo e apoio, bem como, os agradáveis pequenos-almoços. À Eng.^a Manuela Jogo agradeço a amizade sincera e interessantes discussões sobre metrologia.

Por fim e para que ninguém fique esquecido UM MUITO OBRIGADA a todos aqueles que de algum modo me ajudaram e apoiaram durante a realização deste trabalho.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o de identificar e compreender os mecanismos associados à formação de depósitos e aglomerados durante a mono-combustão de três tipos diferentes de biomassa, nomeadamente, peletes de palha, bagaço de azeitona e peletes de madeira em sistemas de combustão por leito fluidizado. Uma das formas de diminuir a formação de depósitos e aglomeração de cinzas é a co-combustão de biomassa e carvão, e por isso avaliou-se o seu efeito na minimização da ocorrência de depósitos e aglomerados, considerando proporções de 5 %, 15 % e 25 % (m/m) de biomassa na mistura com carvão.

Pelo facto da reatividade dos elementos inorgânicos dos combustíveis ser um parâmetro determinante no comportamento das cinzas, efetuou-se a análise química fracionada dos combustíveis. Para prever a formação de depósitos e aglomeração de cinzas utilizaram-se metodologias baseadas na composição química das cinzas, dos combustíveis, e na fusibilidade de cinzas. Definiu-se um modelo termodinâmico para prever a ocorrência de fenómenos de *fouling*, *slagging* e aglomeração do leito. Os resultados obtidos foram posteriormente comparados com os resultados experimentais.

Verificou-se que a maiores reatividades dos constituintes inorgânicos dos combustíveis correspondeu um aumento da formação de depósitos e aglomerados, especialmente nos ensaios de mono-combustão de peletes de palha e bagaço de azeitona. Identificaram-se dois mecanismos distintos de formação de aglomerados correlacionáveis com a disponibilidade de K, Si e Ca reativo nos combustíveis. No caso do bagaço de azeitona, devido aos elevados teores de K e reduzidos teores de Si, aparentemente a aglomeração envolve reações do K com o Si da areia do leito.

Quando usadas de forma criteriosa, as diversas metodologias de previsão teóricas permitem estimar o comportamento das cinzas. A modelação termodinâmica destacou-se por prever adequadamente a formação de compostos fundidos e sais líquidos em função da temperatura e composição química dos combustíveis. As diferenças entre as previsões e os resultados experimentais deveram-se sobretudo ao facto da modelação não considerar a cinética das reações e a ocorrência de reações secundárias.

Palavras-chave: *Slagging*, *fouling*, aglomeração do leito, biomassa, co-combustão, leito fluidizado

Abstract

The aim of this work was to understand the mechanisms associated with the formation of deposits and ash agglomerates during the fluidised bed mono-combustion of three different types of biomass, namely straw pellets, olive cake and wood pellets. One possible solution to reduce the formation of deposits and ash agglomeration could be through co-firing biomass with coal. The co-combustion effect in reducing the occurrence of deposits and agglomerates of blends of 5 %, 15 % and 25 % (m/m) biomass and coal was assessed.

As the nature of inorganic elements present in the fuels is a primary parameter controlling the ash behaviour, fractionation chemical analyses of fuels was applied. To predict the formation of deposits and agglomeration of ashes, methodologies based on chemical composition of ash, fuel bulk composition and fusibility of ash were used. A thermodynamic model was used to foresee the occurrence of fouling, slagging and bed agglomeration phenomena. The results obtained had been subsequently compared with the experimental results.

The higher reactivity of the inorganic constituents of the fuels corresponded to an increase in the formation of deposits and agglomerates, especially in the mono-combustion tests of straw pellets and olive cake. It was identified two distinctive mechanisms of formation of agglomerates that could be correlated with the availability of K, Ca and Si in the fuels. For fuels with high values of K and low Si, the silica sand from bed material apparently reacted with the fuel ash components.

The theoretical prediction methodologies when used carefully, allowed the prediction of the ashes behaviour. The thermodynamic modelling revealed to be a powerful tool in foreseeing the formation of melt and of liquids salts, depending on the temperature and chemical composition of fuels. The differences between the experimental data and predictions have mainly been due to the fact that modelling does not consider the reaction kinetics and presence of some on-going secondary reactions.

Keywords: Slagging, fouling, bed agglomeration, biomass, co-firing, fluidized bed combustion

Índice de Matérias

Agradecimentos.....	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice de Matérias	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xvii
Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
1.1. Fontes de energia renovável em Portugal.....	1
1.1.1. Instalações de combustão dedicada de biomassa	2
1.1.2. Co-combustão de biomassa e carvão	4
1.2. Biomassa como combustível	5
1.3. Combustão em leito fluidizado.....	6
1.4. Justificação do tema	8
1.5. Objetivos e aspetos inovadores da dissertação	10
1.6. Organização da dissertação	12
Capítulo 2.....	15
Material Inorgânico dos Combustíveis	15
2.1. Reatividade e associação química dos elementos inorgânicos na biomassa e carvão	15
2.2. Influência dos elementos inorgânicos na formação de depósitos e aglomeração de cinzas	18
2.3. Interação entre os elementos inorgânicos da biomassa e carvão.....	24
Capítulo 3.....	29
Combustão e Co-combustão de Biomassa e Carvão em LF	29
3.1. Mecanismos de formação de cinzas em leito fluidizado	31
3.2. Avaliação da partição dos elementos inorgânicos nas cinzas do LF	35
3.3. Problemas relacionados com as cinzas: formação de depósitos e aglomeração de cinzas	37
3.3.1. Fouling	39
3.3.2. Slagging	43
3.3.3. Aglomeração do leito.....	45
3.3.4. Técnicas para a redução da formação de depósitos e aglomeração	48
Capítulo 4.....	51
Previsão da Formação de Depósitos e Aglomeração de Cinzas.....	51
4.1. Índices baseados na composição química das cinzas	52
4.2. Índice baseado na fusibilidade das cinzas	55

4.3.	Interpretação da composição da biomassa	56
4.4.	Índices baseados na composição química da biomassa.....	56
4.5.	Utilização de diagramas de fases ternários.....	59
4.6.	Ferramentas de modelação termodinâmica	62
4.6.1.	Limitações.....	63
4.6.2.	Abordagens de modelação.....	64
4.6.3.	Interpretação dos dados de saída	66
Capítulo 5.....		69
Métodos Experimentais.....		69
5.1.	Combustíveis e material do leito.....	71
5.1.1.	Caracterização físico-química dos combustíveis e material do leito.....	71
5.1.1.1.	Estimativa da incerteza associada aos métodos de ensaio quantitativos.....	74
5.1.2.	Análise química fracionada do combustível.....	76
5.1.3.	Análise mineralógica de cinzas de biomassa produzidas em mufla	78
5.2.	Ensaio de combustão e co-combustão	79
5.2.1.	Descrição da instalação experimental.....	79
5.2.2.	Condições de operação do LF nos ensaios de combustão e co-combustão.....	80
5.3.	Cinzas produzidas no leito fluidizado.....	85
5.3.1.	Caracterização físico-química das cinzas produzidas em LF.....	85
5.3.2.	Análise mineralógica e morfológica das cinzas e aglomerados.....	86
5.4.	Estudo do comportamento das cinzas e elementos inorgânicos no LF	87
5.4.1.	Balanços de massa de cinzas e de massa de elementos inorgânicos.....	87
5.4.1.1.	Estimativa da incerteza da medição.....	88
5.4.2.	Partição das cinzas e dos elementos inorgânicos.....	92
5.4.3.	Fatores de enriquecimento das cinzas	94
5.5.	Previsão teórica da formação de depósitos e aglomeração de cinzas.....	94
Capítulo 6.....		95
Ferramentas de Modelação Termodinâmica.....		95
6.1.	Abordagem da modelação	95
6.2.	Base de dados termodinâmicos	98
Capítulo 7.....		99
Apresentação e Discussão dos Resultados Experimentais		99
7.1.	Combustíveis e material do leito.....	99
7.1.1.	Caracterização físico-química dos combustíveis e material do leito.....	99
7.1.2.	Análise química fracionada dos combustíveis.....	100
7.1.3.	Análise mineralógica de cinzas de biomassa produzidas em mufla	106
7.2.	Cinzas produzidas no LF	108
7.2.1.	Morfologia das cinzas.....	108
7.2.2.	Caracterização química das cinzas	109
7.2.3.	Situações problemáticas e correlação com a composição química das cinzas	113
7.3.	Estudo do comportamento das cinzas e elementos inorgânicos no LF	115
7.3.1.	Balanços de massa e partição das cinzas.....	115
7.3.2.	Perdas por ignição nas cinzas	118

7.3.3.	Balancos de massa e partição dos elementos inorgânicos	120
7.3.4.	Enriquecimento dos elementos inorgânicos nas cinzas	126
7.4.	Previsão teórica da formação de depósitos e aglomerados	129
7.4.1.	Índices baseados na composição química das cinzas	130
7.4.2.	Índice de fusibilidade	131
7.4.3.	Índices baseados na composição química da biomassa	132
7.4.4.	Utilização do diagrama de fases ternário CaO- Si ₂ O-K ₂ O	134
7.5.	Avaliação de fenómenos de aglomeração nas cinzas de leito	135
7.5.1.	Caracterização morfológica por MEV-EED	135
7.6.	Avaliação de fenómenos de <i>fouling</i>	141
7.6.1.	Influência do combustível na deposição de partículas na sonda	141
7.6.2.	Caracterização mineralógica por DRX de partículas depositadas na sonda	143
Capítulo 8.....		145
Apresentação e Discussão da Modelação Termodinâmica		145
8.1.	Modelação termodinâmica de fenómenos de <i>slagging</i> e aglomeração do leito	145
8.1.1.	Compostos previstos nas cinzas do leito	151
8.1.2.	Comparação dos dados da modelação com os resultados experimentais	161
8.2.	Modelação termodinâmica de fenómenos de <i>fouling</i>	165
8.2.1.	Compostos previstos quando a temperatura dos gases diminui	168
8.2.2.	Comparação dos dados da modelação com os resultados experimentais	172
8.2.3.	Efeito do elevado teor de MV: mono-combustão de biomassa	182
Capítulo 9.....		187
Conclusões		187
9.1.	Cinzas produzidas em LF	188
9.2.	Previsão da formação de depósitos e aglomerados	189
9.2.1.	Índices baseados na composição química das cinzas	190
9.2.2.	Índice de fusibilidade	190
9.2.3.	Índices baseados na composição química da biomassa	190
9.2.4.	Utilização do diagrama de fases ternário CaO-SiO ₂ -K ₂ O	191
9.3.	Modelação termodinâmica	191
9.3.1.	Modelação de fenómenos de <i>slagging</i> e aglomeração do leito	192
9.3.2.	Modelação de fenómenos de <i>fouling</i>	193
9.4.	Sugestões de trabalho futuro	195
Referências Bibliográficas		197

Índice de Figuras

Figura 1.1. Quota de eletricidade gerada por cada tecnologia de energias renováveis em relação ao consumo total de eletricidade em Portugal (2010-2020) (RNER, 2010)	2
Figura 1.2. Representação esquemática de um LFB (a) e LFC (b) (Loo e Koppejan, 2008)	7
Figura 2.1. Constituintes inorgânicos da biomassa e principais tipos de associação química.....	16
Figura 2.2. Resumo das principais reações e mecanismos de libertação do K (adaptado de Lith <i>et al.</i> , 2006).....	22
Figura 3.1. Mecanismos de formação de cinzas em sistemas de leito fluidizado (adaptado de Zevenhoven-Onderwater, 2001; Coda, 2004; Doshi <i>et al.</i> , 2009).....	34
Figura 3.2. Ilustração das zonas dos sistemas de LF onde usualmente ocorre o <i>slagging</i> e <i>fouling</i>	38
Figura 3.3. Ilustração do mecanismo de impacto por inércia: a) Partícula capturada, b) Partícula que ressalta o obstáculo (adaptado de Baxter <i>et al.</i> (1996) e citado por Abreu (2009)).	39
Figura 3.4. Ilustração do mecanismo de difusão térmica (adaptado de Baxter <i>et al.</i> (1996) e citado por Abreu (2009)).....	40
Figura 3.5. Ilustração do mecanismo de deposição por condensação (adaptado de Baxter <i>et al.</i> (1996) e citado por Abreu (2009)).....	41
Figura 3.6. Ilustração das etapas associadas à formação de aglomerados no leito fluidizado (adaptado de Ohman <i>et al.</i> (2000)).....	46
Figura 3.7. Ilustração da formação de aglomerados em leito fluidizado no caso de biomassas com elevados teores de Si e K.....	48
Figura 4.1. Diagrama de fases ternário CaO - Si ₂ O – K ₂ O (temperatura em °C) (Slag Atlas, 2005)	61
Figura 5.1. Fotografia da instalação de leito fluidizado à escala piloto do LNEG.....	70
Figura 5.2. Identificação e classificação das várias etapas de deformação das pirâmides durante o ensaio de fusibilidade.....	72
Figura 5.3. Esquema das etapas associadas ao procedimento de análise química fracionada	78
Figura 5.4. Esquema geral da instalação de LF existente atualmente no LNEG (Lopes <i>et al.</i> , 2009)....	80
Figura 5.5. Imagem das biomassas utilizadas nos ensaios de combustão.....	81
Figura 5.6. Imagem da sonda de deposição introduzida no topo do LF do LNEG.....	82
Figura 5.7. Perfil de temperaturas dos ensaios de combustão e co-combustão realizados com PP/CP	84
Figura 5.8. Perfil de temperaturas dos ensaios de combustão e co-combustão realizados com BA/CC	84
Figura 5.9. Perfil de temperaturas dos ensaios de combustão e co-combustão realizados com PM/CC	84
Figura 5.10. Representação esquemática das fontes de incerteza que afetam a determinação da recuperação de potássio num ensaio de mono-combustão efetuado com PP na instalação de LF do LNEG	91
Figura 6.1. Representação esquemática das condições de combustão e dos dados de entrada fornecidos ao Factsage TM para prever o comportamento das cinzas	97
Figura 7.1. Distribuição relativa de cada elemento (%) por análise química fracionada nas biomassas e carvões.....	101

Figura 7.2. Distribuição mássica de cada elemento (mg/kg) por análise química fracionada nas biomassas e carvões.....	102
Figura 7.3. Frações de Cl, S e P solúveis em H ₂ O (25 °C) nos carvões e biomassas e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$).....	104
Figura 7.4. Difratoograma das cinzas das PP (550 °C) obtido por DRX	106
Figura 7.5. Difratoograma das cinzas do BA (550 °C) obtido por DRX	107
Figura 7.6. Difratoograma das cinzas das PM (550 °C) obtido por DRX	107
Figura 7.7. Imagem das CL produzidas durante a mono-combustão de biomassa	108
Figura 7.8. Composição das CL, 1Cic, 2Cic e MP, para ensaios com PP/CP.....	111
Figura 7.9. Composição das CL, 1Cic, 2Cic e MP, para ensaios com BA/CC	112
Figura 7.10. Composição das CL, 1Cic, 2Cic e MP, para ensaios com com PM/CC	112
Figura 7.11. Imagens de CL (ampliadas 20 x) do ensaio realizado com 100 % de PP e 100 % BA	114
Figura 7.12. Perdas de massa por ignição (%) nas cinzas de 1Cic e 2Cic e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)	118
Figura 7.13. Recuperação mássica de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si durante os ensaios realizados com PP/CP e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)	120
Figura 7.14. Recuperação mássica de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si durante os ensaios realizados com BA/CC e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$).....	121
Figura 7.15. Recuperação mássica de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si durante os ensaios realizados com PM/CC e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$).....	122
Figura 7.16. Partição do Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si entre as CL, 1Cic, 2Cic e MP, durante os ensaios realizados com PP/CP	123
Figura 7.17. Partição do Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si entre as CL, 1Cic, 2Cic e MP, durante os ensaios realizados com BA/CC	124
Figura 7.18. Partição do Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si entre as CL, 1Cic, 2Cic e MP, durante os ensaios realizados com PM/CC	125
Figura 7.19. Fatores de enriquecimento dos elementos em três dos fluxos de cinzas durante os ensaios de combustão com PP/CP, BA/CC e PM/CC.....	127
Figura 7.20. Índices de fusibilidade dos combustíveis e misturas de combustíveis	131
Figura 7.21. Representação no diagrama de fases ternário do teor em CaO, Si ₂ O e K ₂ O das cinzas de PP.....	135
Figura 7.22. Imagem obtida por MEV da área de aglomerados formados no leito durante o ensaio de mono-combustão com PP	136
Figura 7.23. Mapa de elementos presentes numa área de aglomerados formados no leito durante o ensaio de mono-combustão com PP.....	137
Figura 7.24. Imagem obtida por MEV das cinzas de leito formadas durante a realização do ensaio de mono-combustão com BA.....	139
Figura 7.25. Mapa de elementos presentes nas cinzas de leito formadas durante o ensaio de mono-combustão com BA.....	139
Figura 7.26. Acumulação de partículas na sonda de deposição instalada no LF piloto do LNEG	141
Figura 7.27. Difratoogramas das partículas recolhidas na sonda de deposição durante os ensaios de mono-combustão de BA e PM	144

Figura 8.1. Fração mássica de compostos no leito entre 700 e 950 °C prevista pelo Factage™ para os ensaios realizados com PP/CP	146
Figura 8.2. Fração mássica de compostos no leito entre 700 e 950 °C prevista pelo Factage™ para os ensaios realizados com BA/CC.....	148
Figura 8.3. Fração mássica de compostos no leito entre 700 e 950 °C prevista pelo Factage™ para os ensaios realizados com PM/CC.....	150
Figura 8.4. Fração mássica dos compostos no leito (g/kg de combustível) obtida por simulação no Factsage™	159
Figura 8.5. Difractogramas das CL dos ensaios de mono-combustão de PP,BA e PM	163
Figura 8.6. Massa de condensados formados durante o arrefecimento dos gases entre 850 e 150 °C	166
Figura 8.7. Massa de sais líquidos nos condensados durante a diminuição da temperatura dos gases entre os 850 e os 150 °C.....	167
Figura 8.8. Fração mássica de sais líquidos nos condensados entre os 850 e os 650 °C	167
Figura 8.9. Comportamento dos compostos que contém cloro, enxofre e elementos alcalinos e alcalino-terrosos durante o arrefecimento dos gases	171
Figura 8.10. Imagem MEV e EED das partículas recolhidas na sonda de deposição durante os ensaios realizados com 100 % de PP e 15 % de PP	173
Figura 8.11. Difractogramas das cinzas de 1Cic dos ensaios de mono-combustão de PP,BA e PM.....	175
Figura 8.12. Imagem MEV e EED das partículas recolhidas na sonda de deposição durante os ensaios realizados com 100 % de BA e 15 % de BA	177
Figura 8.13. Imagem MEV e EED das cinzas volantes do 1Cic obtidas durante o ensaio realizado com 100 % de BA.....	178
Figura 8.14. Imagem MEV e EED das partículas recolhidas na sonda durante o ensaio realizado com 100 % de CC.....	181
Figura 8.15. Comparação da massa de condensados prevista no Factsage™ durante os ensaios de mono-combustão de PP, BA e PM, considerando a volatilização a 850 °C e 1150 °C	183
Figura 8.16. Comparação da massa de condensados prevista no Factsage™ durante os ensaios de mono-combustão de PP, BA e PM, considerando a volatilização a 850 °C e 1150 °C	184
Figura 8.17. Comparação da fração mássica de sais líquidos nos condensados, prevista no Factsage™ durante os ensaios de mono-combustão de PP, BA e PM, considerando a volatilização a 850 e 1150 °C.....	184

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Situação das instalações de combustão dedicada de biomassa (Santos, 2011)	3
Tabela 3.1. Classificação da volatilidade dos elementos inorgânicos no carvão baseada no seu comportamento durante a combustão (adaptado de Meij e Winkel, 2007).....	36
Tabela 5.1. Identificação das normas de ensaio utilizadas durante a caracterização dos combustíveis e material de leito	71
Tabela 5.2. Condições experimentais durante os ensaios realizados no LF à escala piloto	83
Tabela 7.1. Análise imediata, poder calorífico e fusibilidade das cinzas dos combustíveis e respectivas incertezas expandidas (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)	99
Tabela 7.2. Análise elementar dos combustíveis, areia e respectivas incertezas expandidas (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$).....	100
Tabela 7.3. Características dos fluxos de cinza recolhidas nos ensaios efetuados do LF piloto do LNEG	108
Tabela 7.4. Recuperação da massa de cinzas (RC_{Cinza}) e partição da massa de cinzas $w_{Saída_XYZ}$ dos ensaios de combustão e co-combustão realizados no LF e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 99,7 %, $k=3$).....	116
Tabela 7.5. Avaliação da tendência para slagging e fouling com base em índices teóricos	130
Tabela 7.6. Avaliação da tendência para a formação de depósitos e aglomerados durante a combustão de biomassa em LF com base em razões molares dos elementos no combustível	133
Tabela 7.7. Análise semi-quantitativa de zonas específicas das cinzas do leito observadas por MEV141	

Lista de Abreviaturas e Símbolos

APEB: Associação de Produtores de Energia e Biomassa

APREN: Associação Portuguesa de Energias Renováveis

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

b.h.: Base húmida

BA: Bagaço de Azeitona

BIMEP: *Biomass Exchange Program*

c.r.: como recebido

CC: Carvão colombiano

CE: Culturas energéticas

CL: Cinzas de leite

CP: Carvão polaco

DRX: Difração de raios X

EAA: Espectrometria de absorção atómica

EAM: Espectrometria de absorção de molecular

EC: Eletroforese capilar

EN: *European Standard*

ER: Enriquecimento relativo

ERSE: Entidade Reguladora de Sistemas Energéticos

ETAR: Estação de tratamento de águas residuais

FE: Fator de enriquecimento

FER: Fontes de energia renováveis

I&D: Investigação e Desenvolvimento

IFC: Índice de fusibilidade das cinzas

INETI: Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

k: Fator de expansão

LF: Leito fluidizado

LFB: Leito fluidizado borbulhante

LFC: Leito fluidizado circulante

LNEG: Laboratório Nacional de Energia e Geologia

LQ: Limite de quantificação

MEV-EED: Microscopia eletrónica de varrimento – espectroscopia de energia dispersiva

MP: Matéria particulada
MR: Material de referência
MRC: Material de referência certificado
MV: Matérias voláteis
n.a.: Não aplicável
n.d.: Não determinado
NH₄Ac: Acetato de amónio
PI: Perda de massa por ignição
PM: Peletes de madeira
PP: Peletes de palha
RCM: Resolução de conselho de ministros
RNER: Roteiro Nacional de Energias Renováveis
s: Sólido puro
ss: Solução sólida
TA: Temperatura de amolecimento
TE: Temperatura de escoamento
TH: Temperatura de hemisfério
TID: Temperatura inicial de deformação
w: Fração mássica
U- Incerteza expandida
U [^] - Incerteza expandida relativa
*U*_c- Incerteza expandida combinada
*u*_c-incerteza combinada
 Δ -erro sistemático
1Cic: Cinzas do 1º ciclone
2Cic: Cinzas do 2º ciclone

Capítulo 1

Introdução

1.1. Fontes de energia renovável em Portugal

Questões ambientais e económicas, tais como a necessidade de reduzir a emissão de gases de efeito estufa, assim como o aumento do preço dos combustíveis fósseis, têm-se refletido no forte incentivo à utilização de fontes de energia renováveis. De acordo com a Diretiva Europeia 2009/28/CE, relativa à promoção de energia a partir de fontes de energia renováveis (FER), 20 % da energia consumida nos 27 estados membros da União Europeia deve ter origem, em 2020, em fontes renováveis. Portugal assumiu, que nesse mesmo ano, 31 % da energia total consumida deverá ter origem em FER. Em 2009, 24,5 % da energia consumida em Portugal tinha origem em fontes renováveis (Eurostat, 2012).

Em 2010, o Roteiro Nacional de Energias Renováveis (RNER) referia que o consumo total de energia final em Portugal tinha aumentado 66 % entre 1990 e 2008. O maior aumento ocorreu no sector da eletricidade (118 %), seguido do sector dos transportes (91 %). No sector de aquecimento e arrefecimento observou-se um aumento menos significativo (31 %).

O sector da eletricidade corresponde a cerca de 21 % da energia consumida, e é aquele em que se tem observado uma maior introdução de FER (RNER, 2010). De acordo com a mesma fonte, previu-se um aumento da percentagem de eletricidade produzida em Portugal, a partir de FER, de aproximadamente 44 %, em 2010, para 82 %, em 2020, tal como pode ser observado na Figura 1.1. No mesmo período, no sector do aquecimento/arrefecimento o aumento da introdução de FER não deverá ser superior a 4 %, e no sector dos transportes deverá ser de aproximadamente 8 %.

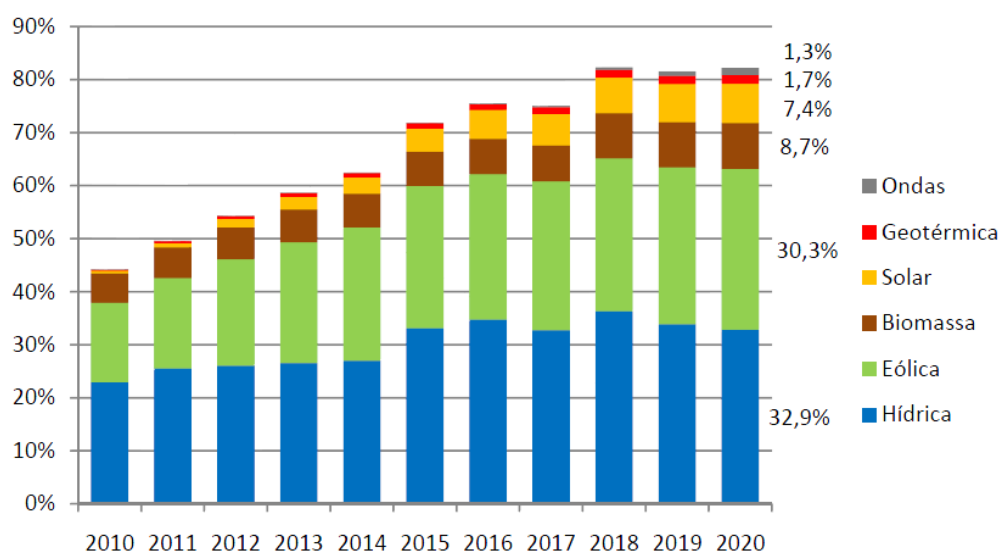


Figura 1.1. Quota de eletricidade gerada por cada tecnologia de energias renováveis em relação ao consumo total de eletricidade em Portugal (2010-2020) (RNER, 2010)

1.1.1. Instalações de combustão dedicada de biomassa

Em 2006, o governo português definiu que a produção de energia elétrica em Portugal a partir de instalações de combustão dedicada de biomassa, deveria ser de 250 MW, em 2020. Para atingir esta meta foram abertos 15 concursos para a atribuição de 100 MW de potência (2 ficaram por preencher) para a produção de energia elétrica a partir de biomassa florestal residual, que se deveriam somar aos 150 MW licenciados na mesma época fora dos concursos.

Contudo, esta iniciativa tem-se deparado com algumas dificuldades, nomeadamente devido à sustentabilidade da disponibilidade de biomassa florestal residual. De acordo com o RNER (2010), estimou-se uma oferta de biomassa florestal residual, em Portugal, de aproximadamente 2 Mt/ano (potencial total). Contudo, apenas 1,4 Mt/ano devem estar efetivamente disponíveis (potencial utilizável). A disponibilidade de biomassa florestal depende de vários fatores, como por exemplo, condições técnicas, económicas, restrições silvícolas, e da vontade do proprietário em disponibilizar esta biomassa (razão custo/benefício). Salienta-se ainda o facto de não existir em Portugal um mercado organizado de recolha e comercialização de biomassa (Esteban e Carrasco, 2011). O RNER (2010) considera que a entrada em funcionamento de todas as centrais só será viável se atempadamente forem desenvolvidas medidas de promoção da produção de biomassa florestal, nomeadamente através do acesso a apoios públicos, da promoção da certificação da

gestão florestal sustentável, da avaliação e promoção das culturas energéticas (Ferreira *et al.*, 2009), bem como da biomassa residual resultante das atividades agrícolas e agroflorestais.

De modo a ilustrar a situação atual das instalações de combustão dedicada de biomassa em Portugal, apresenta-se na Tabela 1.1 um breve resumo das potências licenciadas, em operação e previstas até 2014, assim como da tecnologia utilizada.

Tabela 1.1 Situação das instalações de combustão dedicada de biomassa (Santos, 2011)

CENTRAL	Potência Licenciada (MW)	Potência (MW)				Tipo de Tecnologia
		Prevista operar até final de				
		2011	2012	2013	2014	
Centrais no regime de renováveis (licenças mais recentes num total de 150 MW)	CENTROLIVA-TRA.OLE.CEN., SA	6	6	6	6	GRELHA
	EDP PRODUÇÃO BIO MORTÁGUA	9	9	9	9	GRELHA
	CENTRAL TERRAS SANTA MARIA	10	10	10	10	GRELHA
	EDP PRO BIO MORTÁGUA (nova)	20	-	-	20	-
	EDP PRODUÇÃO BIO CAB BASTO	13	-	-	-	-
	RODÃO POWER – ENE. BIO. ROD., SA	13	13	13	13	LEITO FLUIDIZADO
	NUTROTON ENERGIAS (ISOHIDRA)	5	-	5	5	-
	EDP PRODUÇÃO BIO CONSTANCIA	13	13	13	13	LEITO FLUIDIZADO
	EDP PRODUÇÃO BIO FIG FOZ	30	30	30	30	LEITO FLUIDIZADO
	ENERPULP - SETUBAL	13	13	13	13	LEITO FLUIDIZADO
	ENERPULP - CACIA	13	13	13	13	LEITO FLUIDIZADO
	ALVASADO ENERGIA, LDA	1	-	-	-	-
	FORESTECH – TECN FLORESTAIS	1	-	-	-	-
	FOMENTINVEST, SGPS, SA	4	-	-	4	-
TOTAL PARCIAL 1	150	106	106	111	135	
Centrais no regime de renováveis (licenças colocadas a concurso num total de 100 MW)	PROBIOMASS	11	-	-	11	-
	VIANA CASTELO	10	-	-	10	-
	TERMOFLORESTAL, LDA	5	-	5	5	-
	EGF/MESQUITA	11	-	-	11	-
	ECOTACTOR	2	2	2	2	GRELHA
	VISEU/GUARDA	10	-	10	10	-
	NUTROTON ENERGIAS	5	-	5	5	-
	PALSER	4	4	4	4	GRELHA
	ENERWOOD COVILHÃ	10	-	10	10	-
	SERTÃ	10	-	-	10	-
	ENERWOOD PORTALEGRE	10	-	-	10	-
	TECNEIRA	6	-	-	6	-
	TECNEIRA	4	-	-	4	-
TOTAL PARCIAL 2	98	6	6	57	98	
TOTAL 1 + 2	248	112	112	168	233	

A Associação de Produtores de Energia e Biomassa (APEB) considera que além das medidas apresentadas na Resolução do Conselho de Ministros (RCM) nº 81/2010, relativa às Políticas de Apoio ao Sector da Biomassa, assim como, a revisão da tarifa a aplicar às centrais de biomassa prevista no Decreto de Lei nº 5/2011 (em média 118,3 €/MWh a 121€/MWh, respetivamente para centrais acima de 5 MW e abaixo de 5 MW), é necessário implementar outras medidas de incentivo (Santos, 2011). Neste âmbito a APEB destacou a necessidade da publicação da portaria

regulamentadora dos tipos de biomassa e Culturas Energéticas (CE) a utilizar nas centrais (prevista no Decreto-Lei nº 5/2011) e as alterações ao Programa de Desenvolvimento Rural (PRODER), de modo a facilitar o incremento das CE. No que se refere à escolha das CE a utilizar nas centrais, esta deverá ser efetuada de forma criteriosa, de modo a garantir a sustentabilidade ambiental, económica e social das mesmas. Do ponto de vista técnico, é necessário também garantir a adequabilidade da utilização de CE aos sistemas de combustão, uma vez que a temperaturas elevadas, alguns dos constituintes das CE poderão contribuir para a formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão (Montia *et al.*, 2008) tal como irá ser abordado no capítulo 3 da presente dissertação.

1.1.2. Co-combustão de biomassa e carvão

A co-combustão de biomassa com carvão em instalações projetadas para a mono-combustão de carvão pode ser uma opção atrativa para a utilização de biomassa, sem que seja necessário investir significativamente no reequipamento das instalações. Os riscos e custos envolvidos são por isso reduzidos (Hansson *et al.*, 2009). Além disso, esta opção possibilita uma redução significativa das emissões de CO₂ e, em simultâneo, permite reduzir as emissões de SO_x e NO_x. Este facto é especialmente importante se tivermos em consideração que as centrais termoelétricas nacionais com tecnologia de turbina a vapor que utilizam carvão como combustível, isto é, as centrais de Sines e do Pego, são as que mais contribuem para as emissões de CO₂. De acordo com a ERSE (2012), entre 2005 e 2010, as centrais a carvão emitiram cerca de 900 g CO₂/kWh, enquanto que as centrais de biomassa emitiram valores entre os 6 e 37 g CO₂/kWh.

Neste contexto, a RCM nº1/2008, definiu que as centrais do Pego e de Sines deveriam substituir o carvão por biomassa, numa proporção de 5 a 10 % do consumo total de combustível (equivalência energética), a partir de 2010. Contudo, esta resolução tem sido contestada, nomeadamente pela Associação Portuguesa de Energias Renováveis (APREN), que em 2010 enumerou alguns dos problemas associados à co-combustão, designadamente, a influência negativa sobre a eficiência destas centrais, o aumento da procura e do preço da madeira como matéria-prima (o que poderá promover a perda de competitividade de algumas indústrias nacionais), a importação transatlântica de grandes quantidades de biomassa de modo a cumprir as metas estabelecidas, o consequente aumento da emissão de CO₂ no transporte/carga/descarga, assim como, o efeito

negativo sobre o mercado da biomassa florestal residual nacional, afetando o equilíbrio entre a oferta e a procura.

1.2. Biomassa como combustível

No âmbito da Diretiva 2009/28/CE, a biomassa define-se como “fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica, provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), silvicultura e indústrias conexas, incluindo a pesca e a aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

Contudo, no que se refere à normalização, a biomassa como combustível tem sido desenvolvida de forma sectorial. Assim, foram criados dois comités técnicos, nomeadamente o CEN/TC 335 relativo aos biocombustíveis sólidos, e o CEN/TC 343 relativo aos combustíveis derivados de resíduos (CDR). Os CDR, além de poderem ter na sua composição biomassa, podem incluir outros tipos de materiais, como por exemplo plásticos e borrachas. Os biocombustíveis sólidos incluem apenas biomassa de origem vegetal.

A EN 14588, desenvolvida no âmbito do CEN/TC 335, define biomassa como “material de origem biológica, excluindo materiais incorporados em formações geológicas e transformados em fósseis”. A EN 14961 divide os biocombustíveis sólidos em quatro grupos: biomassa lenhosa, biomassa herbácea, biomassa frutícola e misturas de ambos os tipos de biomassa.

Apesar de a biomassa proveniente de diferentes origens ter características físico-químicas distintas, comparativamente ao carvão possui, em geral, menos carbono e mais oxigénio e hidrogénio (Jenkins *et al.*, 1998), o que lhe confere um maior teor em matérias voláteis e um menor poder calorífico (McKendry, 2002, Friedl *et al.*, 2005). Geralmente a biomassa contém menos alumínio, ferro, titânio e enxofre do que os carvões. No entanto, algumas biomassas podem apresentar elevados teores de silício, cálcio, potássio, fósforo e cloro. A biomassa distingue-se ainda do carvão pelo facto, de habitualmente, os elementos alcalinos e alcalino-terrosos, assim como o silício inerente, estarem incorporados na matriz orgânica de uma forma mais reativa do que no carvão.

Apesar das vantagens ambientais e sociais relacionadas com a utilização de biomassa para a produção de energia elétrica, tem-se verificado que durante a combustão, as cinzas de alguns tipos de biomassa podem apresentar um comportamento problemático, nomeadamente devido à

formação de depósitos nas paredes das caldeiras e condutas de gases. A formação de depósitos em zonas de transferência de calor por convecção (*fouling*) e em zonas refratárias da caldeira (*slagging*), a sinterização e aglomeração do material do leito (no caso dos sistemas de combustão em leito fluidizado) e a corrosão da instalação são problemas que frequentemente impedem o bom funcionamento dos sistemas de combustão. Ao longo do tempo, a acumulação de depósitos nas caldeiras e condutas de gases afeta a eficiência energética das mesmas, e além disso pode restringir o fluxo dos compostos gasosos e provocar danos mecânicos irreversíveis na caldeira. No limite, estes problemas podem implicar paragens frequentes no funcionamento das caldeiras para manutenção.

De modo a possibilitar um incremento desta FER, torna-se premente reforçar a investigação no sentido de minimizar as dificuldades técnicas associadas à combustão dos vários tipos de biomassa. Neste sentido, Obernberger (2007) referiu que o desenvolvimento de soluções para os problemas relacionados com as cinzas deverá ser uma área prioritária de I&D.

No caso de biomassas mais problemáticas, devido à elevada tendência das cinzas para formar depósitos ou aglomerados no leito, é necessário desenvolver metodologias alternativas que permitam minimizar o impacto negativo das cinzas durante a combustão. No capítulo 3 são abordadas algumas das metodologias utilizadas para minimizar os problemas relacionados com as cinzas, salientando-se a otimização de misturas de combustíveis, nomeadamente biomassa e carvão, por esta ter sido a metodologia avaliada experimentalmente na presente dissertação.

1.3. Combustão em leito fluidizado

A combustão em leito fluidizado (LF), por ser bastante flexível, na medida em que permite a combustão de uma grande variabilidade de combustíveis, tais como carvão, diferentes tipos de biomassa e combustíveis derivados de resíduos, e também de misturas de diferentes combustíveis, é considerada uma tecnologia bastante atrativa (Hupa, 2012).

O sistema de combustão em LF consiste num reator, habitualmente com secção cilíndrica ou retangular, em que a zona inferior contém um dispositivo de distribuição de ar de fluidização, sob o qual se encontra um material inerte e granular, que é mantido em suspensão. Os materiais mais comuns do leito são a areia de sílica e a dolomite, e representam cerca de 90 a 98 % das cinzas do leito. O ar de combustão primário é introduzido na zona inferior do leito, o que possibilita a

fluidização no interior do reator, e habitualmente o ar secundário é introduzido na zona inferior do *freeboard* de modo a auxiliar a combustão dos voláteis. A intensa transferência de calor e a mistura adequada dos combustíveis constituem boas condições para uma combustão eficiente, permitindo um baixo excesso de ar. A temperatura de combustão pode ser mantida relativamente baixa, podendo ser controlada entre os 650 °C (ex. biomassa herbácea) e um máximo de 900 °C, de modo a prevenir a sinterização do leito (Loo e Koppejan, 2008).

Em termos de tecnologia distinguem-se dois tipos de leito fluidizado (Figura 1.2), o leito fluidizado borbulhante (LFB) e leito fluidizado circulante (LFC). O LFB e o LFC distinguem-se basicamente pelo facto de no primeiro não haver circulação de sólidos, a velocidade de fluidização ser menor (entre 1 a 3 m/s no LFB e entre 3 a 10 m/s no LFC), e a granulometria das partículas de combustível ser superior (< 50 mm para carvão e < 80 mm para biomassa no LFB, e < 25 mm para carvão e < 40 mm para biomassa no LFC). Além disso, o LFB apresenta uma concentração elevada de partículas na zona do leito e uma reduzida concentração na zona do *freeboard*, enquanto que no LFC a diminuição de partículas entre o leito e a zona superior do reator ocorre de forma gradual (Koornneef *et al.*, 2007; Loo e Koppejan, 2008).

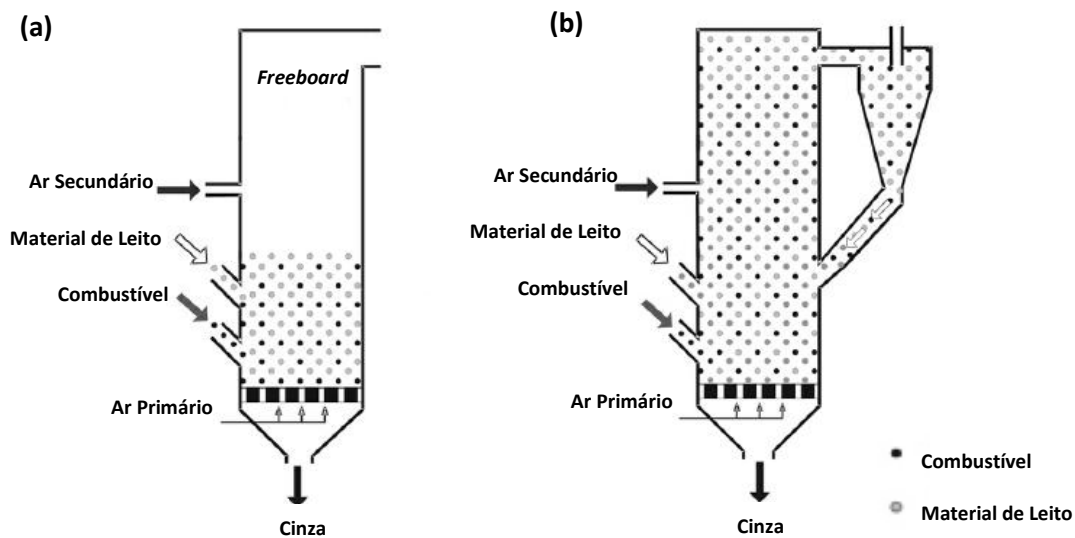


Figura 1.2. Representação esquemática de um LFB (a) e LFC (b) (Loo e Koppejan, 2008)

Hupa (2012) refere que a combustão em LFC é mais adequada no caso de instalações de grande dimensão e para a queima de carvão, enquanto que no caso da biomassa tem-se verificado um aumento da utilização do LFB.

As principais desvantagens da combustão em LF devem-se ao facto de ser necessário ter sistemas de separação gás-sólido muito eficientes (ex.: ciclones seguidos de precipitadores electroestáticos e/ou filtros de mangas), uma erosão acentuada das paredes do LF devido à elevada velocidade dos sólidos, elevado teor de matéria particulada nos gases de combustão, problemas de desfluidização devido à aglomeração do leito (especialmente no caso de biomassa herbácea), e perda do material do leito com as cinzas (Khan *et al.*, 2009; Loo e Koppejan, 2008).

Na Europa, a Finlândia, Suécia e Alemanha são os países onde a combustão ou co-combustão em LF é mais usual (<http://www.ieabcc.nl/database/cofiring.php>, acedido em Maio de 2012). Em Portugal estão em funcionamento cinco instalações de combustão dedicada de biomassa em leito fluidizado (Tabela 1.1) e seis instalações em regime de cogeração (APEB, 2011).

1.4. Justificação do tema

O tema da presente dissertação surgiu na sequência de um projeto de investigação que decorreu no âmbito do 6º Programa Quadro, no DEECA/INETI (atual UEZ/LNEG) intitulado “COPOWER – *Synergy effects of co-processing biomass with coal and non-toxic wastes for heat and power generation*”. Durante a realização de alguns ensaios de combustão na instalação de leito fluidizado do INETI/LNEG, dependendo do tipo de biomassa utilizada, observou-se a formação de aglomerados compactos no leito que atingiram os 3 cm, ou a formação de agregados de dimensão reduzida, friáveis, cuja granulometria era ligeiramente superior à da areia utilizada como material de leito. Em função do tipo de combustível, observaram-se ainda diferenças na quantidade de massa de partículas depositadas numa sonda de deposição, colocada na zona superior do *freeboard*, com o intuito de simular um permutador de calor. O comportamento das cinzas durante os ensaios realizados condicionou as condições de combustão e levou também ao estudo da co-combustão de biomassa e carvão.

De facto, a problemática associada à formação de depósitos durante a combustão já era conhecida, especialmente em sistemas de combustão com carvão pulverizado, nos quais as temperaturas usadas são mais elevadas, contudo a introdução de novos combustíveis transportou este problema para instalações de combustão que operam a menores temperaturas, como é o caso do leito fluidizado. A pesquisa bibliográfica desenvolvida neste contexto permitiu verificar que a investigação na área da formação de depósitos e aglomeração do leito, aquando da combustão de biomassa, em leito fluidizado, estava em fase de desenvolvimento.

Em 2007, quando se iniciou o desenvolvimento desta dissertação, constatou-se que os estudos relacionados com os mecanismos de formação de depósitos/aglomerados eram recentes e que a diversidade das características físico-químicas dos diferentes tipos de biomassa (Vassilev *et al.*, 2010, Vassilev *et al.*, 2012) não permitia uma generalização global do comportamento das mesmas durante a combustão.

A co-combustão de biomassa com carvão estava identificada como uma das metodologias para minimizar a ocorrência de problemas relacionados com as cinzas. No entanto, os estudos referentes aos mecanismos associados à diminuição da formação de aglomerados e depósitos eram escassos.

Constatou-se ainda que as metodologias habituais de previsão da formação de depósitos aplicadas a carvões (ex. índices baseados na composição das cinzas), dificilmente seriam adequadas à combustão de biomassa e co-combustão de biomassa com carvão, especialmente se a fração de biomassa na mistura fosse elevada. Para a biomassa, de entre as metodologias de previsão referidas na literatura, salientam-se os estudos de equilíbrio químico, tendo em consideração a associação química dos elementos no combustível. No entanto, no que se refere à utilização destes estudos como ferramenta de previsão da formação de depósitos, apesar de se ter observado um aumento significativo de publicações nos últimos cinco anos, ainda existiam (e existem) aspetos a otimizar. Por exemplo, os estudos em condições de co-combustão são escassos e na maioria das simulações não é tido em consideração aspetos relacionados com as características da combustão (ex. efeito da ocorrência de picos de temperatura).

Neste contexto e tendo em consideração que os ensaios de combustão e co-combustão efetuados no INETI/LNEG contemplavam o uso de três biomassas distintas, nomeadamente, biomassa herbácea, biomassa frutícola e biomassa lenhosa, e que as cinzas das biomassas utilizadas apresentaram comportamentos distintos durante os ensaios de combustão, considerou-se que o estudo mais aprofundado acerca dos mecanismos de formação de depósitos e aglomeração de cinzas, assim como, das metodologias de previsão, pode contribuir para uma utilização mais segura da biomassa.

Salienta-se que este estudo foi especialmente dedicado à problemática das cinzas, nomeadamente no que se refere à formação de depósitos e aglomerados, em função da composição química e reatividade dos diferentes tipos de biomassa, e não contempla, variações das características operacionais da combustão, assim como o estudo da fase gasosa. Apesar de o

tipo de instalação, a granulometria dos combustíveis, as razões estequiométricas de ar, a utilização de diferentes materiais do leito ou a utilização de aditivos poderem influenciar o comportamento das cinzas, estes fatores não foram avaliados. Optou-se por dar ênfase aos mecanismos associados à formação de aglomerados, à influência dos constituintes inorgânicos da biomassa, bem como, ao papel da areia utilizada como material do leito na aglomeração. Os estudos de equilíbrio químico, ao preverem o tipo de compostos formados, assim como, o estado físico em que estes se encontram são uma ferramenta útil que se procurou otimizar, na medida em que permitem de uma forma expedita prever o comportamento das cinzas, sem efetuar ensaios experimentais que possam danificar as instalações.

1.5. Objetivos e aspetos inovadores da dissertação

Um dos objetivos da presente dissertação foi identificar e compreender os mecanismos associados à formação dos depósitos durante a mono-combustão de biomassa, de modo a prever e prevenir a ocorrência dos mesmos. Para isso, efetuou-se um estudo das características físico-químicas, mineralógicas e da reatividade dos elementos químicos nas biomassas utilizadas, assim como das características das cinzas resultantes do processo de combustão.

Pretendeu-se contribuir igualmente para o aumento do conhecimento do efeito da substituição de carvão por pequenas quantidades de biomassa durante a co-combustão, e deste modo avaliar possíveis sinergias entre os diferentes elementos químicos, os compostos formados, assim como a relevância da associação dos elementos químicos na matriz dos combustíveis.

Por último, pretendeu-se contribuir para a avaliação de métodos expeditos de previsão da formação de depósitos e aglomeração de cinzas descritos na literatura, dando especial ênfase às ferramentas de equilíbrio químico. A simulação do comportamento dos combustíveis, com base em equilíbrios químicos, por identificar quais os compostos que provavelmente se formam durante a combustão, além de permitir prever quais os combustíveis ou misturas que provavelmente irão apresentar um comportamento mais problemático durante a combustão, ajuda ainda a interpretar os resultados experimentais.

Durante a elaboração da presente dissertação desenvolveram-se algumas atividades que se consideram inovadoras. Para uma maior divulgação e avaliação do carácter inovador do trabalho

desenvolvido, alguns dos estudos efetuados foram submetidos a revistas científicas internacionais com arbitragem.

Um aspeto pouco abordado em publicações científicas na área da combustão, ao qual se deu ênfase nesta dissertação, consistiu no estudo das incertezas associadas aos balanços de massa de cinzas e de elementos químicos. Deste estudo surgiu uma publicação intitulada “*Uncertainty estimation to evaluate the performance of a combustion system*”, na *Accreditation and Quality Assurance* (2012), 17: 159-166. De facto, a estimativa da incerteza pode ser uma mais-valia na avaliação do comportamento das cinzas, na medida em que, entre outros fatores, permite avaliar se o empobrecimento ou enriquecimento de cinzas/elementos químicos em diferentes zonas da instalação são reais, ou se têm origem em perdas de massa ou contaminações.

Dependendo do tipo de combustível ou combustíveis utilizados, estudou-se a aplicabilidade de diferentes metodologias de previsão da formação de depósitos, nomeadamente, índices baseados na composição química das cinzas, índices de fusibilidade e a utilização do diagrama de fases ternário CaO-Si₂O-K₂O. Deste estudo resultou um artigo intitulado “*Prediction of slagging and fouling tendency of biomass co-firing in fluidized bed combustion*”, publicado na *Biomass & Bioenergy* (2012), 39:192-203. Destaca-se nesta publicação o carácter inovador da aplicabilidade dos índices de fusibilidade para misturas de combustíveis, com o intuito de prever a tendência para a ocorrência de *slagging* quando diferentes proporções de biomassa e carvão são utilizadas. Simultaneamente estudou-se a tendência para o *fouling* com recurso à avaliação da acumulação de partículas numa sonda de deposição, durante a mono-combustão de duas biomassas e co-combustão de diferentes proporções de ambas as biomassas com o mesmo carvão.

Outro aspeto inovador do trabalho desenvolvido prende-se com a comparação do comportamento das cinzas durante os ensaios de combustão e co-combustão, nomeadamente no que se refere à partição dos elementos químicos e enriquecimento dos mesmos nos diferentes fluxos de cinzas do LF, com os resultados da análise química fracionada. O estudo intitulado “*Use of chemical fractionation to understand partitioning of biomass ash constituents during co-firing in fluidized bed combustion*” foi aceite para publicação na revista *Fuel* (2011), doi:10.1016/j.fuel.2011.07.020.

Relativamente aos estudos de equilíbrio químico, destaca-se como aspeto inovador o facto de na avaliação da tendência para a ocorrência de *slagging* e de aglomeração do leito, além de se ter contemplado, na simulação, a fração não reativa do combustível, considerou-se também a massa

de areia de sílica e os compostos sólidos formados durante a combustão da fração reativa. Na avaliação da tendência para a ocorrência de *fouling* destaca-se o facto de se ter avaliado a influência da ocorrência de picos de temperatura nos compostos formados. Os resultados obtidos nestes estudos irão ser submetidos para publicação em revistas científicas.

1.6. Organização da dissertação

A presente dissertação é composta por nove capítulos. No primeiro capítulo, além de se enquadrar e justificar a relevância do trabalho desenvolvido, faz-se uma breve introdução à biomassa como combustível e à tecnologia de combustão em leito fluidizado.

A revisão bibliográfica é apresentada no segundo, terceiro e quarto capítulos com o intuito de justificar os trabalhos desenvolvidos na parte experimental e ao mesmo tempo dar sustentabilidade à discussão dos resultados obtidos com base em trabalhos desenvolvidos por outros autores.

No segundo capítulo é dado ênfase ao papel do material inorgânico constituinte dos combustíveis, nomeadamente no que se refere à associação química dos elementos na biomassa e carvão, a sua influência na formação de depósitos e à interação entre o material inorgânico do carvão e da biomassa.

O terceiro capítulo é dedicado à combustão e co-combustão de biomassa e carvão em LF, dando-se ênfase aos mecanismos de formação de cinzas e partição das cinzas no LF. Abordam-se ainda os problemas relacionados com a formação de cinzas, nomeadamente, *fouling*, *slagging* e aglomeração do leito.

No quarto capítulo apresenta-se o estado da arte relativamente às metodologias utilizadas para prever a formação de depósitos, designadamente, índices baseados na composição química das cinzas, índices de fusibilidade, índices baseados na composição química da biomassa, diagramas de fases ternário e estudos de equilíbrio químico.

As atividades desenvolvidas no âmbito da dissertação são apresentadas nos capítulos cinco e seis, e a apresentação e discussão dos resultados são efetuadas, respetivamente, nos capítulos sete e oito.

O capítulo cinco descreve, de forma detalhada, as metodologias utilizadas durante o desenvolvimento da parte experimental, nomeadamente no que se refere à caracterização físico-química, mineralógica e morfológica dos combustíveis, material do leito e cinzas. Para os ensaios quantitativos descreve-se a metodologia de estimativa de incertezas utilizada. O procedimento da análise química fracionada aplicado aos combustíveis é apresentado. Neste capítulo descreve-se ainda as instalações de LF e as condições de operação utilizadas durante os ensaios de combustão e co-combustão realizados. Os procedimentos para avaliar a recuperação e partição da massa de cinzas e de elementos inorgânicos nos diferentes fluxos de cinzas, assim como, dos fatores de enriquecimento observados nas cinzas são igualmente descritos.

O capítulo seis é dedicado aos estudos de equilíbrio químico, apresentando-se e justificando aqui a abordagem de modelação realizada, bem como, as bases de dados termodinâmicos utilizadas.

A apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos durante a execução da parte experimental são efetuadas no capítulo sete. Os resultados dos ensaios quantitativos são sempre apresentados com a respetiva incerteza da medição, de modo a dar uma maior confiança aos mesmos. Com o intuito de dar uma maior sustentabilidade ao trabalho apresentado relacionaram-se os resultados obtidos em diferentes etapas da parte experimental. Por exemplo, correlacionou-se o estudo da análise química fracionada com o enriquecimento dos diferentes fluxos de cinzas durante a combustão.

O capítulo oito é dedicado à apresentação e discussão dos estudos de equilíbrio químico. Com base nos resultados da simulação avaliou-se a tendência para *slagging* e/ou aglomeração do leito, assim como, a tendência para a ocorrência de *fouling*. Sempre que possível, com o intuito de validar o modelo de simulação aplicado à instalação de LF do LNEG, comparam-se os dados obtidos pela simulação com os resultados experimentais.

Por último, no capítulo nove apresentam-se as principais conclusões obtidas durante a elaboração da presente dissertação, assim como algumas sugestões de trabalho futuro.

Capítulo 2

Material Inorgânico dos Combustíveis

2.1. Reatividade e associação química dos elementos inorgânicos na biomassa e carvão

Entre outros fatores, os fenômenos de combustão em caldeiras dependem da temperatura, turbulência e tempo de residência. Em sistemas de LF o tempo de residência dos voláteis é usualmente curto (3 – 6 s), pelo que a reatividade dos elementos constituintes dos combustíveis é um parâmetro muito importante que condiciona a ocorrência de reações favoráveis.

A reatividade de elementos inorgânicos nos combustíveis, tais como a biomassa e o carvão, pode ser explicada tendo em consideração as associações químicas dos elementos que constituem o combustível (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2001; Frandesen, 2005; Doshi *et al.*, 2009; Teixeira *et al.*, 2011).

A **análise química fracionada** ou fracionamento químico é uma metodologia analítica que permite distinguir os elementos que estão numa forma mais reativa no combustível, dos elementos que estão numa forma menos reativa. O conhecimento da reatividade dos elementos, constituintes do combustível permite prever, de uma forma mais aproximada, as reações que provavelmente ocorrem durante a combustão.

A análise química fracionada é uma metodologia analítica baseada na solubilidade das espécies químicas, em que se utilizam sequencialmente solventes quimicamente mais agressivos. Esta metodologia permite avaliar a associação química dos elementos que constituem o combustível, informação à qual não se consegue aceder através da caracterização química tradicional, que reporta a composição total do combustível.

Nos anos 80, Benson e Holm (1985) compararam o modo de incorporação dos constituintes inorgânicos de diferentes carvões de grau inferior, através de um procedimento de extração que utilizava o acetato de amónio (NH_4Ac) e o ácido clorídrico (HCl). Posteriormente, Baxter *et al.* (1996) adaptaram a mesma metodologia à biomassa, adicionando, no entanto, uma etapa de extração com água. Além disso, alteraram a etapa com NH_4Ac , uma vez que esta etapa passou a ser efetuada à temperatura ambiente em vez de ser realizada a quente ($70\text{ }^\circ\text{C}$). Na última década, esta metodologia passou a ser frequentemente utilizada e adaptada por diferentes equipas de investigação (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2001; Puttakamer, 2005).

Pettersoon *et al.* (2009) também utilizaram a análise química fracionada, para avaliar a reatividade dos constituintes inorgânicos das cinzas volantes produzidas em leito fluidizado, quando diferentes combustíveis e materiais do leito são utilizados durante a combustão.

A composição inorgânica e principais tipos de associação química dos elementos na biomassa é determinante no comportamento das cinzas durante a combustão. A Figura 2.1 identifica os elementos inorgânicos presentes na biomassa, assim como os principais tipos de associação química.

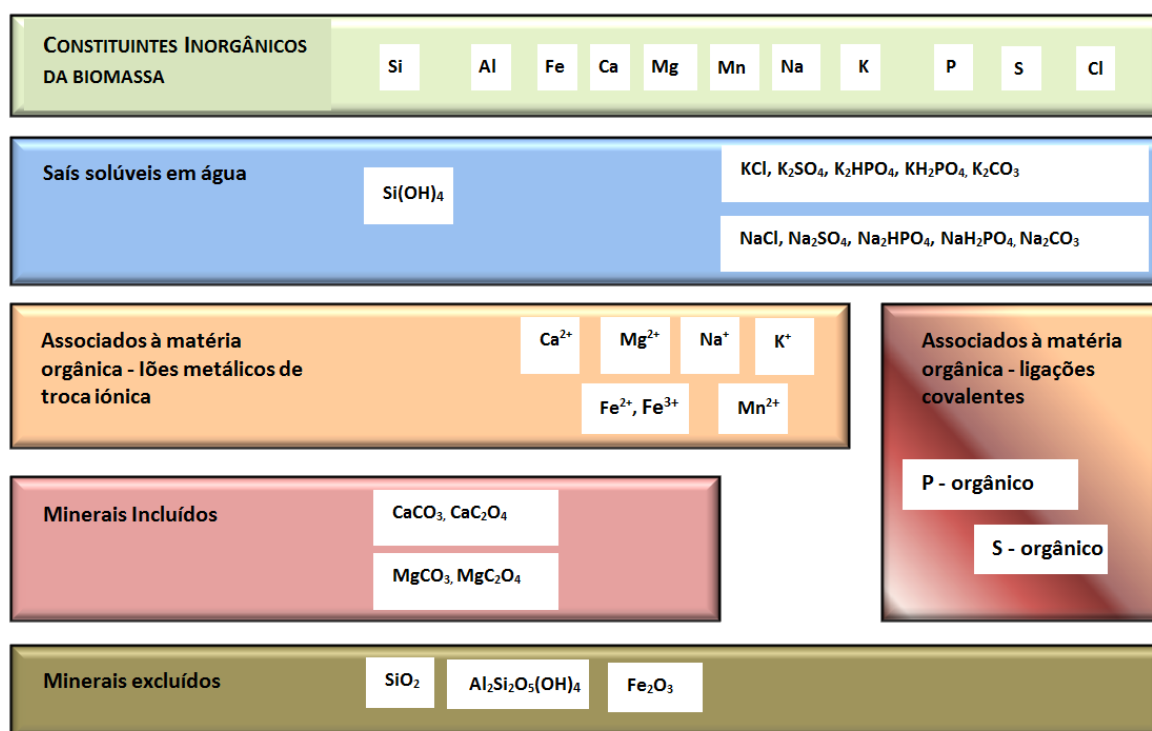


Figura 2.1. Constituintes inorgânicos da biomassa e principais tipos de associação química (adaptado de Zevenhoven-Onderwater, 2001; Kumar, 2007; Werkelin *et al.*, 2010; Piotrowska *et al.*, 2010)

Dependendo da associação química dos elementos inorgânicos na biomassa, a sua distribuição na matriz é habitualmente classificada em quatro classes (Zevenhoven-Onderwater, 2001; Kumar, 2007): sais solúveis em água, iões de troca iónica associados às fases orgânicas da biomassa e compostos inorgânicos presentes na matriz da biomassa, como minerais incluídos e minerais excluídos (devido a contaminações do solo durante a colheita ou deposição atmosférica sobre as plantas).

Habitualmente, os compostos solúveis, lixiviados durante a etapa realizada com água, são os cloretos, sulfatos e carbonatos alcalinos. Estudos recentes evidenciaram que os fosfatos também são lixiviados durante esta etapa (Piotrowska *et al.*, 2010). Normalmente, o NH_4Ac lixivia os elementos associados organicamente, especialmente o Ca e Mg, e eventualmente algum K e Na. No entanto, é possível que lixivie ainda algum Fe, Al e Mn (Kumar, 2007; Werkelin *et al.*, 2010). Geralmente, o HCl remove os carbonatos, oxalatos e sulfatos alcalinos-terrosos e outros metais. Os silicatos e outros compostos refratários mantêm-se na fração insolúvel.

A associação química dos elementos inorgânicos nos carvões pode ocorrer de diversas formas. Estes podem estar sob a forma de sais dissolvidos, compostos inorgânicos incorporados na matriz maceral do carvão, minerais discretos incluídos, ou podem estar presentes como rochas minerais distintas do carvão (minerais excluídos). As duas primeiras formas de matéria mineral são mais comuns nas lenhites e carvão sub-betuminoso, e contribuem para a formação de depósitos durante a combustão dos carvões de grau inferior, enquanto que nos carvões betuminosos e nas antracites a sua fração é relativamente baixa (Benson *et al.*, 1993; Ward *et al.*, 2004).

Tal como referido anteriormente, a análise química fracionada, desenvolvida inicialmente por Benson e Holm (1985), é uma metodologia que permite avaliar a associação química dos elementos inorgânicos nos carvões. Durante a extração com água, o Na presente nos carvões, como sulfato de sódio, é habitualmente o composto lixiviado em maior quantidade. O Na, Ca e Mg, que podem estar presentes como sais de ácidos inorgânicos, e são normalmente lixiviados com NH_4Ac . O Fe e o Ca podem estar presentes como hidróxidos, óxidos e carbonatos, que são lixiviados usualmente com HCl. Contudo, Matsuok *et al.* (2002) verificaram que o NH_4Ac também pode lixiviar algum CaCO_3 . As espécies minerais insolúveis, que permanecem na fração residual dos carvões, estão normalmente presentes como argilas, quartzo e pirites (Benson *et al.*, 1993).

A análise química fracionada dos carvões tem evidenciado que é comum a principal fração dos constituintes inorgânicos ser lixiviada por HCl ou permanecer na fração residual (Dyk *et al.*, 2005),

ou seja, estar presente como carbonatos ou sulfatos alcalino-terrosos, silicatos e minerais de argila (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 1999; Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2001).

2.2. Influência dos elementos inorgânicos na formação de depósitos e aglomeração de cinzas

A associação química dos elementos inorgânicos na matriz do combustível condiciona o comportamento dos elementos durante a combustão, devido à diferente reatividade dos compostos. Os compostos mais reativos são os sais solúveis em água e os elementos inorgânicos associados à matéria orgânica. Os compostos menos reativos são os minerais incluídos e excluídos da matriz do combustível.

De uma forma simplificada, é assumido que a temperatura elevada os compostos mais reativos são os principais responsáveis pela ocorrência de depósitos. Após volatilizarem, os compostos mais reativos são transportados com os gases de combustão e, quando os gases arrefecem, os compostos podem condensar no interior da caldeira ou nas condutas de gases e formar depósitos, nomeadamente em zonas de convecção (processo designado na terminologia inglesa por *fouling*). Estes compostos podem ainda reagir com as cinzas ou interagir com o material do leito, originando problemas de aglomeração do leito. Na zona de chama, devido à presença contínua de temperaturas elevadas, alguns compostos podem fundir ou amolecer, contribuindo para a aglomeração do leito ou formação de depósitos nas superfícies de troca de calor ou zonas refratárias da caldeira (processo designado na terminologia inglesa por *slagging*) (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2000).

A avaliação da fração do material inorgânico que pode ser libertado para a fase gasosa durante a combustão é importante, na medida em que permite melhorar a capacidade de prever os impactos de um determinado combustível no sistema de combustão (Knudsen *et al.*, 2004^b).

Os problemas relacionados com a formação de depósitos são mais acentuados durante a combustão de biomassa do que dos carvões, porque na biomassa os elementos precursores da formação de depósitos (essencialmente metais alcalinos) estão frequentemente presentes na forma iónica ou ligados a compostos orgânicos, em vez de estarem ligados a compostos minerais, e por isso, em condições de combustão são mais reativos.

Além da **natureza e reatividade dos elementos inorgânicos**, a **interação e a fração mássica** destes elementos na biomassa durante a combustão, determinam a tendência para a formação de depósitos e/ou aglomeração de cinzas.

Os metais alcalinos (K, Na) ao volatilizarem da biomassa, na presença de Cl, S e Si envolvem-se em reações indesejáveis durante a combustão, o que pode originar cinzas problemáticas (Plaza *et al.*, 2009). Apesar do Na apresentar um comportamento semelhante ao K durante a combustão, a sua contribuição para a formação de depósitos é menos significativa, uma vez que habitualmente o seu teor é reduzido na biomassa vegetal.

Habitualmente, o K reage com o Si, durante a combustão, e forma silicatos de potássio (que fundem ou amolecem a baixas temperaturas), ou reage com o Cl ou o S e formam cloretos ou sulfatos de potássio, que se podem depositar nas superfícies internas da caldeira, das condutas de gases e nas zonas de troca de calor (Ohman *et al.*, 2000; Lind *et al.*, 2005).

No que se refere à deposição de sais alcalinos, o Cl é um importante agente, na medida em que determina a facilidade com que os metais alcalinos se libertam, para a fase gasosa, durante a combustão (Johansen *et al.*, 2011). É comum assumir que o Cl evapora facilmente e que, a temperaturas elevadas, permite o transporte de K, facto que é evidenciado pela presença frequente de KCl nos depósitos (Thy *et al.*, 2006^a). Baxter *et al.* (1998^a) afirmam que a concentração de Cl determina a quantidade de metais alcalinos vaporizados durante a combustão, sendo o teor de Cl mais relevante do que o próprio teor de metais alcalinos no combustível.

Lind *et al.* (2006) estudaram o efeito do Cl e S na formação de aerossóis através da adição de HCl e SO₂ no reator de combustão. Verificaram que a presença de HCl aumentava consideravelmente a concentração de aerossóis na fase gasosa, devido à formação de cloretos de metais alcalinos, e consequentemente, uma menor fração de metais alcalinos reagia com os silicatos e ficava retida no leito. Assim, é de esperar que na presença de Cl ocorra um aumento do *fouling* e uma redução do *slagging* e/ou aglomeração do leito. Durante a combustão de biomassa, quando introduziram HCl no reator, Westberg *et al.* (2003) também observaram um aumento do teor de KCl nas cinzas volantes e numa sonda de deposição. Por outro lado, a adição de SO₂ transforma alguns cloretos em sulfatos, o que permite reduzir a ocorrência de *fouling* uma vez que a temperatura de condensação dos sulfatos de potássio (~ 1000 °C) é superior à temperatura de condensação dos

cloretos de potássio (~750 °C) (Iisa *et al.*, 1999), ocorrendo por isso antes de os gases saírem da zona de combustão.

Nutalapati *et al.* (2007) referem que o teor em Cl no combustível tem um papel decisivo no comportamento dos metais alcalinos durante a combustão. Se a razão molar K/Cl for superior a 1 é provável que surja uma quantidade superior de K na fase condensada, sob a forma de silicatos alcalinos ou alumino-silicatos alcalinos. Se a razão K/Cl for inferior a 1, uma maior quantidade de potássio deve surgir essencialmente na forma de KCl (g), diminuindo a formação de silicatos alcalinos ou KOH (g). Dependendo da temperatura, o KCl (g) pode reagir com os compostos de S ou C presentes no gás e produzir sulfatos ou carbonatos que podem depositar-se nas paredes do reator. O S pode ainda reagir com os depósitos de KCl existentes na superfície interna do reator e formar sulfatos de potássio (Thy *et al.*, 2006^a).

Wiinikka *et al.* (2007) salientam que a presença de metais alcalinos na fase gasosa depende também da razão (K + Na)/Si no combustível. Durante a combustão, os metais alcalinos podem reagir com o Si do combustível e produzir silicatos alcalinos, cujo ponto de fusão é relativamente baixo, fazendo com que os metais alcalinos fiquem retidos na cinza fundida e não sejam vaporizados.

Por poderem formar compostos com pontos de fusão mais elevados, habitualmente a presença de Ca, assim como de Mg, Al, Fe e Ti, permite minimizar a ocorrência de aglomerados e depósitos na zona de chama. No entanto, a presença dos últimos é pouco significativa na biomassa. A presença de Ca pode afetar as reações de equilíbrio do K, uma vez que o Ca pode ligar-se ao Si formando silicatos de cálcio ou silicatos de cálcio e potássio, decrescendo desta forma a formação de silicatos de potássio (Thy *et al.*, 2000; Risnes *et al.*, 2003). No caso de combustíveis com elevados teores de Ca, a formação de silicatos de Ca pode contribuir para um aumento da formação de sais de potássio voláteis (Risnes *et al.*, 2003) e conseqüentemente aumentar a tendência para a formação de depósitos em zonas de convecção.

A formação de compostos fundidos é muito sensível à quantidade relativa de K e Ca nos combustíveis. Se a fração de K for elevada e a de Ca for reduzida podem formar-se grandes quantidades de compostos fundidos a temperaturas inferiores a 900 °C. Por outro lado, se o teor em K for reduzido e o de Ca for elevado, não se observa a formação de compostos fundidos a temperaturas inferiores a 900 °C (Ohman *et al.*, 2000).

A presença de P, como constituinte do combustível ou como aditivo, pode influenciar a formação de depósitos no reator durante a combustão. Contudo, as reações químicas em que o fósforo se poderá envolver a temperaturas elevadas não são completamente conhecidas, sendo necessário realizar mais estudos com o intuito de compreender quais os mecanismos de libertação de fósforo do combustível, identificar as reações entre o P e os restantes constituintes das cinzas, assim como, o comportamento de fusão dos compostos de fósforo (Piotrowska *et al.*, 2010; Grimm, *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2011; Hupa, 2012; Sommersacher *et al.*, 2012).

Piotrowska *et al.* (2010) observaram a presença de compostos de P nos aglomerados formados pelo ataque do K às partículas de areia de sílica do leito (silicatos de potássio). No entanto, é possível que o P não tenha contribuído para a diminuição da temperatura de fusão, e que esteja presente nos aglomerados devido às propriedades adesivas dos silicatos de K amolecidos ou fundidos, o que contribui para a retenção das partículas de cinza ricas em P.

O estudo do papel do P durante a combustão deverá incidir sobre as reações entre o P e Si, com o K e o Ca (Sommersacher *et al.*, 2012). De acordo com Grimm *et al.* (2011) a formação de fosfatos de K é termodinamicamente favorável, seguida da formação de fosfatos de Na, Ca e Mg. Os mesmos autores referem ainda que a formação de fosfatos de potássio é termodinamicamente favorecida, seguida da formação de sulfatos, cloretos, silicatos, carbonatos e hidróxidos.

Aparentemente, quando a biomassa tem muito P, este pode atuar como indutor de sinterização, na medida em que os fosfatos de K fundem a temperaturas baixas (700 °C). No entanto, a presença de Ca no leito (como aditivo ou proveniente da biomassa) poderá potenciar a formação de fosfatos de Ca e fosfatos de Ca e K estáveis, que apresentam temperaturas de fusão elevadas (superiores a 1000 °C), e por isso minimizam a formação de depósitos, na medida em que menos K estará disponível para reagir com o Si (Lindstrom *et al.*, 2007; Grimm *et al.*, 2011).

O K é provavelmente o elemento químico cujo comportamento é mais relevante no que se refere à formação de aglomerados e depósitos (*fouling* e *slagging*), não só pela sua reatividade com os restantes constituintes do combustível, mas também pelos elevados teores habitualmente encontrados nos diferentes tipos de biomassa. Salienta-se, no entanto, que a formação de compostos de K está sempre dependente da disponibilidade dos restantes elementos para que as reações possam ocorrer. A composição inicial do combustível tem um papel determinante no comportamento dos metais alcalinos.

A Figura 2.2 pretende esquematizar as principais reações em que o K pode estar envolvido, assim como os mecanismos de libertação de K para a fase gasosa durante a combustão de biomassa lenhosa.

Durante a desvolatilização algum K é libertado sob a forma de KCl (g) ou KOH (g) e é transportado pelos gases de combustão. Na fase gasosa, o K libertado como cloreto ou hidróxido pode ser sujeito a reações químicas no interior do reator, ou posteriormente ao longo das condutas de gases. A reação mais usual designa-se por sulfatação e consiste na transformação do cloreto ou hidróxido em sulfato de potássio.

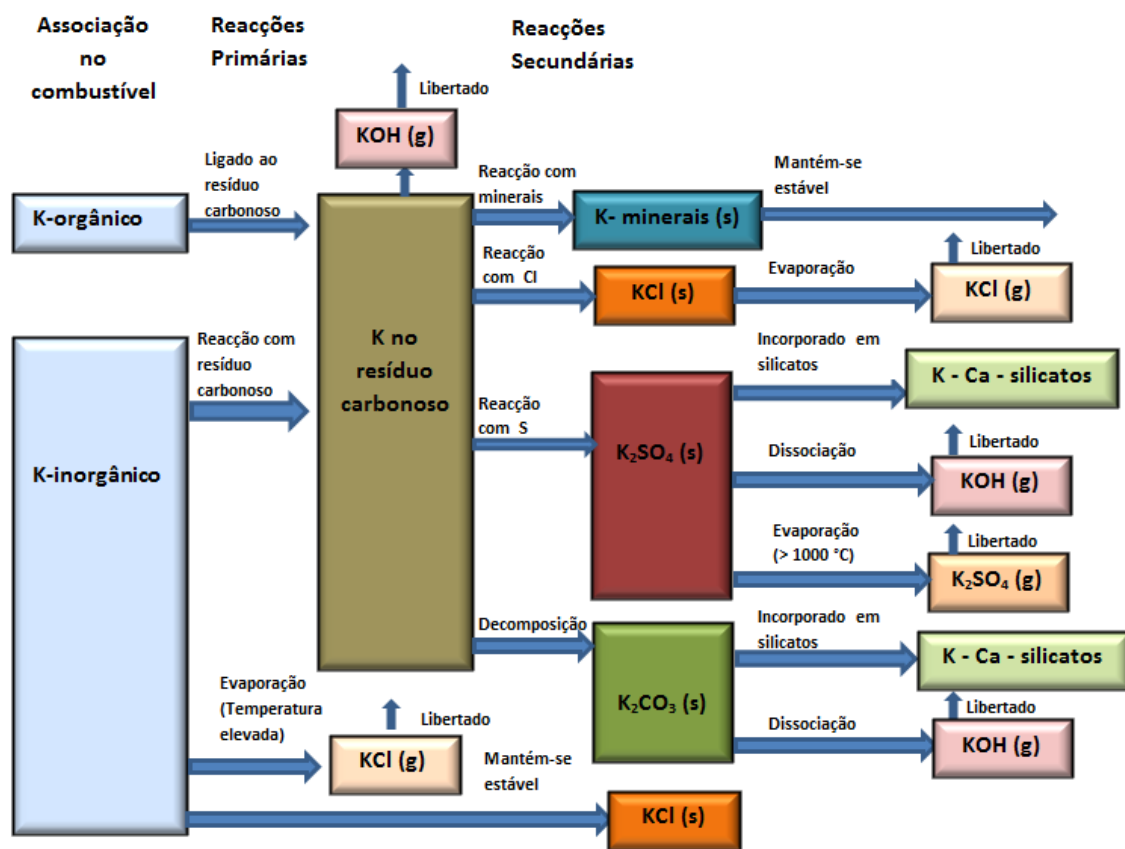


Figura 2.2. Resumo das principais reações e mecanismos de libertação do K (adaptado de Lith *et al.*, 2006)

Lith *et al.* (2006) referem que os aerossóis formados durante a combustão de biomassa lenhosa são constituídos essencialmente por K, Na, Cl e S. Durante a combustão de biomassa lenhosa, estes elementos são libertados do combustível para a fase gasosa, onde instantaneamente ou durante o arrefecimento dos gases ocorrem diversas reações químicas e a formação de aerossóis por condensação. No entanto, devido à reduzida concentração de K e Cl na biomassa de origem

lenhosa comparativamente com outros tipos de biomassa, podem ocorrer outros mecanismos de libertação de K (Lith *et al.*, 2006).

Mecanismos idênticos de libertação de K para a fase gasosa podem igualmente ocorrer na biomassa de origem herbácea e frutícola, dependendo a sua ocorrência da presença dos outros constituintes da biomassa.

Nas biomassas ricas em Si e Ca, o K presente nas cinzas encontra-se parcialmente incorporado em silicatos de cálcio e potássio, que têm uma estabilidade térmica relativamente elevada (a incorporação ocorre durante a combustão, aproximadamente a 600 °C). Nos combustíveis ricos em Si, mas com um elevado teor em Cl relativamente ao K, verifica-se que uma grande fração do K é volatilizada como KCl entre os 700-800 °C, independente do teor de silicatos. Em biomassa com pouco Si e Cl, o K é gradualmente libertado como KOH, entre os 700-800 °C, como resultado da decomposição do K_2CO_3 (Knudsen *et al.*, 2004^b).

Lith *et al.* (2008) observaram que na biomassa, de um modo geral, o S é libertado em duas etapas. O S orgânico é libertado abaixo dos 850 °C, sendo que a maior fração é libertada abaixo dos 500 °C. Entre os 850-1150 °C, o S inorgânico é gradualmente libertado, provavelmente devido à incorporação de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos silicatos, o que permite a libertação de SO_2 (g). Praticamente todo o S é libertado a 1150 °C no caso de combustíveis ricos em Si, enquanto que para combustíveis com pouco Si cerca de 50 % do S inorgânico é retido na cinza.

Knudsen *et al.* (2004^b) referem igualmente que, na presença de silicatos, a estabilidade do K_2SO_4 na cinza é reduzida, uma vez que, a temperaturas elevadas, o Ca e K são preferencialmente incorporados na matriz silicatada, em vez de formarem sulfatos. Como a solubilidade dos óxidos de enxofre nos silicatos alcalinos é baixa, apenas quantidades reduzidas de S podem ser retidas na matriz silicatada, e a retenção de S nas cinzas do leito é baixa. Uma vez que a libertação de SO_2 (g) é mais acentuada nas biomassas ricas em Si, é provável que a sulfatação seja mais pronunciada nesses casos.

Apesar da influência dos elementos inorgânicos na formação de depósitos ser conhecida, a variabilidade das propriedades e composição dos diferentes tipos de biomassa, tal como a biomassa herbácea (contém elevados teores de Si e K) e a biomassa lenhosa (contém elevado teor de Ca) dificulta a previsão do comportamento dos elementos da biomassa durante a combustão. A contaminação com material dos solos é outro problema (Knudsen *et al.*, 2004^b), que tem de ser equacionado nestas avaliações químicas. Além disso, o facto de os vários sais inorgânicos e óxidos

poderem interagir e formar compostos com temperaturas de fusão significativamente mais baixas do que os compostos puros, dificulta igualmente a previsão do comportamento dos elementos durante a combustão (Olander e Steenari, 1995; Arvelakis *et al.*, 2005).

2.3. Interação entre os elementos inorgânicos da biomassa e carvão

A co-combustão de biomassa e carvão permite otimizar o uso sustentável dos biocombustíveis sem que seja necessário efetuar grandes investimentos em tecnologia. Dependendo da proporção de biomassa/carvão, tem a vantagem de não alterar demasiado a eficiência de combustão de carvão. A diversificação de combustíveis é outra vantagem da co-combustão de carvão com biomassa, na medida em que reduz a necessidade constante de fornecimento de biomassa, o que ocorre habitualmente em instalações que utilizam apenas biomassa (Dayton *et al.*, 1999). Comparativamente com a mono-combustão de carvão, a co-combustão permite diminuir as emissões de gases com efeito estufa e, relativamente à combustão individual de biomassa, tem também a vantagem de permitir minimizar a ocorrência de depósitos e aglomerados (Baxter, 2005; Aho *et al.*, 2008).

Aquando da co-combustão de biomassa com carvão é possível diluir a presença dos elementos problemáticos, i.e., a mistura de combustíveis é uma forma de reduzir a disponibilidade de elementos precursores da formação de depósitos e aglomerados. Salienta-se que a interação entre os elementos inorgânicos da biomassa e do carvão depende da reatividade dos elementos de cada combustível e não apenas da fração mássica total dos elementos constituintes.

Na realidade, durante a co-combustão, o efeito de diluição não é o único responsável pela diminuição dos problemas relacionados com as cinzas. Nos ensaios de co-combustão, algumas reações são favorecidas relativamente a outras, o que de algum modo dita a composição mineralógica das cinzas e dos sais formados, afetando a formação de compostos gasosos, assim como a temperatura de fusão das cinzas. As interações entre o Al, Si e S provenientes do carvão, com os elementos alcalinos da biomassa, condicionam as propriedades das cinzas formadas durante a co-combustão (Zheng *et al.*, 2007; Doshi *et al.*, 2009).

Nos ensaios de co-combustão, a formação de alumino-silicatos-alcalinos é termodinamicamente favorecida, o que promove a captura de elementos alcalinos nas cinzas do leito e a redução da formação de compostos gasosos alcalinos. Os alumino-silicatos-alcalinos permanecem nas cinzas

do leito e apresentam temperaturas de fusão elevadas (comparativamente com as temperaturas habitualmente utilizadas em sistemas de LF). Os problemas associados à formação de depósitos e corrosão podem assim ser reduzidos ou evitados, porque uma menor quantidade de compostos alcalinos são volatilizados (Dayton *et al.*, 1999^b; Glazer, 2007).

De acordo com os estudos de equilíbrio químico, durante a co-combustão de biomassa e carvão, as espécies alcalinas condensam preferencialmente na forma de Sanidine ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e Albite ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) (Dayton *et al.*, 1999^b).

Uma vez que o SiO_2 , o Al_2O_3 e a maioria dos silicatos e alumino-silicatos têm reações de difusão controladas e áreas de superfície pequenas, as reações são habitualmente lentas. Usualmente são os minerais de argila associados ao carvão, como por exemplo a caulinite ($K_2O \cdot Al_2O_3$), que reagem rapidamente com as espécies alcalinas presentes na fase gasosa. A sequestração do K condensado pelos minerais de argila do carvão permite reduzir as quantidades de KCl (g). Este comportamento foi observado por Dayton *et al.* (1999^b) durante a co-combustão de biomassa herbácea com carvão, verificando-se, no entanto, um aumento da formação de HCl.

Doshi *et al.* (2009) observaram que o carvão reduz a libertação para a fase gasosa dos metais alcalinos da biomassa. Além dos minerais excluídos do carvão capturarem e reterem alguns metais alcalinos da fase gasosa, pode ainda ocorrer alguma interação entre a matéria volátil da biomassa com o Al, Si e S do carvão.

Dayton *et al.* (1999^b) referem que a concentração de metais alcalinos na fase gasosa pode ser afetada pela introdução de matéria mineral na mistura de combustível, como aditivo ou na forma de carvão. No entanto, apesar de a mistura de carvão com biomassas que tenham uma elevada fração mássica de Cl e de metais alcalinos afetar aparentemente o equilíbrio do Cl, tal não ocorre de uma forma que possa ser explicada apenas com base na proporção destes elementos devido à mistura direta dos combustíveis. O elevado teor de metais alcalinos e de Cl, assim como o reduzido teor de Si em certas biomassas, pode fazer com que a concentração de metais alcalinos nos gases durante a co-combustão se mantenha elevada.

Outra interação importante é a reação do S do carvão com as espécies alcalinas provenientes da biomassa. Quando o K forma sulfatos, em vez de cloretos, ocorrem menos problemas de corrosão e deposição de cinzas em zonas de convecção, devido à elevada temperatura de condensação dos sulfatos comparativamente aos cloretos (Lisa *et al.*, 1999; Zheng, 2007).

No entanto, durante a co-combustão de biomassa com carvão, a formação de sulfatos de cálcio pode ser promovida em detrimento da formação de sulfatos de potássio (Glazer, 2007), não havendo registo na literatura destes compostos estarem associados a problemas relacionados com as cinzas. Habitualmente, os sulfatos alcalinos estão presentes essencialmente na matéria particulada, que acompanha os gases, enquanto que o sulfato de cálcio se encontra essencialmente nas cinzas do leito e cinzas volantes de maior dimensão (Lind *et al.*, 2006).

A tendência para a formação de depósitos é tanto maior, quanto maior for a quantidade de metais alcalinos introduzidos na mistura de combustíveis, nomeadamente através da biomassa (Plaza *et al.*, 2009). Salienta-se, no entanto, que durante a co-combustão, o facto de se aumentar gradualmente a proporção do combustível menos problemático, não significa que tal se traduza numa redução gradual dos problemas relacionados com as cinzas (Hupa, 2005). De acordo com Miller e Miller (2007), a introdução de aproximadamente 20 % de biomassa (em termos energéticos), não altera aparentemente o risco da formação de depósitos e não compromete a combustão. Para a maioria das biomassas, esta proporção é adequada na medida em que a quantidade de Al e Si do carvão não fica demasiado diluída, e as cinzas conseguem manter temperaturas de fusão toleráveis, não se observando problemas durante a combustão em LF.

Uma das principais barreiras colocadas à co-combustão de carvão e biomassa esteve relacionada com o mercado das cinzas, na medida em que algumas normas como a EN 450 e EN 197-1 restringiam o uso de cinzas provenientes de co-combustão para a produção de cimento e betão. Atualmente, a norma EN 450-1 permite a utilização de cinzas de co-combustão, sendo que pode ser introduzido até um máximo de 20 % de biomassa, de modo a que a qualidade das cinzas não seja comprometida. Para que as cinzas de co-combustão sejam utilizadas na produção de betão, o teor máximo de metais alcalinos deve ser $\leq 5\%$, o de Cl $\leq 0,1\%$ e o de C residual pode atingir um valor máximo de 5 %. Zheng *et al.* (2007) observaram experimentalmente que a co-combustão de biomassa herbácea com carvão não apresenta efeitos negativos na fração mássica de carbono residual. A norma ASTM C 618, relativa à utilização de cinzas na produção de betão, também limita em 20 % o uso de biomassa durante a co-combustão (Miller e Miller, 2007).

A qualidade do carvão utilizado durante a co-combustão pode afetar de forma significativa o comportamento das cinzas (Haykiri-Acma *et al.*, 2010). Zheng *et al.* (2007) verificaram que, no caso do carvão betuminoso, a fração de K solúvel em água, nas cinzas volantes, diminuía durante a co-combustão com biomassa herbácea, i.e., quanto menor era a razão molar de K/Si no combustível, menor era a fração de K solúvel em água, o que significa que o K ficava retido nas

cinzas pelos silicatos. Quando efetuou o mesmo estudo com lenhite (carvão de grau inferior) verificou que a fração de K solúvel nas cinzas da co-combustão parecia ser independente da razão molar de K/Si no combustível. O estudo da composição das cinzas de carvão betuminoso e lenhite permitiu verificar que a lenhite habitualmente tem um elevado teor de Ca e Mg. Como a reação do CaO da cinza com o SiO₂ e o Al₂O₃ é termodinamicamente favorecida, de acordo com as reações 2.1. e 2.2., resta menos Al e Si para se combinar com o K, uma menor fração de K reage com os alumino-silicatos e, menos K é retido nas cinzas de leito.



Zheng *et al.* (2007) referem ainda que, durante a co-combustão de biomassa herbácea com lenhite, a elevada presença de Ca e Mg da lenhite pode ter um efeito negativo na qualidade das cinzas, não possibilitando a sua utilização para betão ou cimento, devido ao aumento da retenção de Cl nas cinzas volantes, devido à sua reação com o Ca, de acordo com a reação 2.3.



Liu *et al.* (2000) verificaram que a reação entre o CaO e o HCl pode ocorrer a temperaturas baixas (550-700 °C), sendo de esperar que se forme CaCl₂ na zona superior do *freeboard* ou no circuito de gases.

As principais interações entre os elementos durante a co-combustão de carvão e biomassa são atualmente conhecidas, contudo, o efeito da substituição de diferentes quantidades de biomassa por carvão e o efeito da variabilidade das características físico-químicas dos vários tipos de biomassa e carvão ainda precisam de ser mais aprofundadamente avaliados.

Capítulo 3

Combustão e Co-combustão de Biomassa e Carvão em LF

O leito fluidizado (LF) pode ser considerado uma das tecnologias mais promissoras para a combustão e co-combustão de biomassa, devido à flexibilidade das características do combustível, nomeadamente no que se refere ao tamanho das partículas e humidade da biomassa. Tal só é possível devido ao elevado grau de contacto/mistura entre o combustível e o material do leito previamente aquecido, o que permite obter uma combustão eficiente. Devido às características referidas, esta tecnologia possibilita a utilização, em simultâneo, de diferentes tipos de biomassa, assim como de outros tipos de combustível, nomeadamente, o carvão.

Apesar da versatilidade do LF, as diferentes características físico-químicas dos combustíveis podem afetar a combustão, devendo portanto ser tidas em consideração. Idealmente, durante a combustão em LF, deve observar-se uma temperatura homogénea na zona do leito, a combustão da maioria dos compostos voláteis deve ocorrer na zona do leito, ao mesmo tempo que a ocorrência de picos de temperatura (*hot spots*) deve ser evitada. Contudo, devido ao elevado teor de matéria volátil (MV) da biomassa, podem surgir algumas dificuldades relacionadas com a homogeneidade das temperaturas, especialmente quando as instalações não são inicialmente projetadas para a combustão dedicada de biomassa. A título de exemplo refere-se que, no caso de instalações para combustão de biomassa, deve-se aumentar as superfícies de troca de calor na zona do *freeboard* relativamente à zona de leito, devido ao elevado teor de matérias voláteis da biomassa (Ideias, 2008).

De uma forma resumida identificam-se as quatro etapas da combustão:

i. Secagem e aquecimento da partícula: quando a partícula de combustível é introduzida no LF, esta recebe calor por radiação e convecção e o seu interior recebe energia transmitida por condução. O processo de secagem inicia-se assim que a temperatura da partícula atinge os 100 °C, uma vez que a esta temperatura a humidade passa para o estado gasoso, movendo-se através dos poros da partícula para a sua superfície. A mudança de fase da humidade pode originar fissuras suficientemente grandes para partir a própria partícula, especialmente se o vapor não for libertado rapidamente pela superfície, diminuindo assim a pressão no seu interior.

A secagem e aquecimento da partícula são processos endotérmicos que dependem da temperatura dos gases envolventes, assim como, da dimensão e humidade das partículas (Lith, 2005; Loo e Koppejan, 2008; Abreu, 2009).

ii. Desvolatilização: posteriormente inicia-se a desvolatilização que consiste na libertação da matéria volátil de origem orgânica presente na partícula. Os parâmetros que influenciam a quantidade e tipo de produtos formados nesta etapa são a temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, pressão, dimensão da partícula e tipo de combustível utilizado. Os produtos da volatilização consistem principalmente em H₂O, CO₂, CO, H₂ e hidrocarbonetos. O CO e CO₂ podem formar-se em quantidades significativas, especialmente no caso de combustíveis ricos em oxigénio, como é o caso da biomassa.

A temperatura inicial de desvolatilização do carvão (350-400 °C) é superior à da biomassa (200-260 °C) (Werther *et al.*, 2000; Demirbas, 2004; Dermibas, 2005^a). No caso da biomassa, a hemicelulose é a primeira a degradar-se e volatilizar (225-325 °C), seguida da celulose (325-375 °C), enquanto que a gama de temperatura à qual ocorre a degradação e volatilização da lenhina é superior (250-500 °C).

Dado o elevado teor de MV da biomassa comparativamente ao carvão, uma fração considerável da massa inicial da partícula de biomassa é consumida nesta etapa.

iii. Combustão dos voláteis: na presença de oxigénio, ocorre a combustão da matéria volátil libertada e forma-se uma chama visível em redor das partículas (Demirbas, 2005^b). Esta etapa é mais pronunciada na biomassa, sendo que além da libertação de compostos gasosos, ocorre também a libertação de alguns elementos mais reativos, nomeadamente, os elementos alcalinos.

Combustão do resíduo carbonoso: após a MV ser libertada da partícula de combustível, inicia-se a combustão do resíduo carbonoso. O resíduo carbonoso é constituído essencialmente por carbono fixo e cinzas com pequenas quantidades de hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre (Laurendeau citado por Abreu, 2009).

A oxidação do resíduo carbonoso é facilitada pela sua porosidade, na medida em que auxilia a difusão de oxigénio no interior da partícula, e pela presença de radicais livres que facilitam as reações de oxidação, das quais resulta a formação de CO e CO₂.

A combustão do resíduo carbonoso e da MV de um combustível sólido apresenta diferentes características. A libertação e combustão de MV ocorre em segundos e no resíduo carbonoso a combustão dura minutos. A combustão da MV é homogénea (ocorre na fase gasosa) e a combustão do resíduo carbonoso é heterogénea, o tempo de residência da MV no leito fluidizado é de alguns segundos, enquanto que o resíduo carbonoso permanece durante um longo período de tempo no leito fluidizado (até ser elutriado do leito ou retirado pela zona de descarga do leito).

Devido ao elevado teor de MV na biomassa (75-85 % de MV) comparativamente ao carvão (30-40 % de MV), é habitual observarem-se diferenças no perfil de temperatura dos dois tipos de combustível, assim como nas condições ótimas de combustão. A combustão da MV ocorre essencialmente na zona do *freeboard* em vez de ocorrer na zona de leito, o que no caso das paredes da caldeira serem adiabáticas, pode implicar um aumento da temperatura na zona do *freeboard* relativamente à temperatura do leito, podendo atingir os 200 °C (Oka, 2004).

A substituição parcial de carvão por biomassa permite minimizar estas diferenças, sendo possível que a co-combustão ocorra em instalações de LF previamente projetadas para a mono-combustão de carvão, sem que se verifiquem problemas devido ao elevado teor de MV da biomassa. Além disso, o elevado teor de carbono encontrado normalmente no carvão e o elevado teor de MV da biomassa podem compensar-se mutuamente, resultando num melhor processo de combustão do que aquele que se obteria na queima dos combustíveis separadamente (Werther *et al.*, 2000).

3.1. Mecanismos de formação de cinzas em leito fluidizado

De forma a se poder minimizar a formação de depósitos nos reatores de LF é essencial compreender os mecanismos associados à formação de cinzas, i.e., à fração inorgânica das

partículas de combustível que resta após a combustão (Valmari *et al.*, 1999^a), e a interação das cinzas com o material do leito e/ou aditivos.

Nos sistemas de LF, as cinzas dividem-se essencialmente em dois grupos: as cinzas do leito (granulometria grosseira) e as cinzas volantes (granulometria fina). Salienta-se que as cinzas volantes, consoante a granulometria, podem ser capturadas em ciclones (cinzas volantes de ciclone) ou outros sistemas de despoeiramento (ex. precipitadores electrostáticos e/ou filtros de manga). Dependendo da eficiência do despoeiramento, há cinzas volantes que podem acompanhar os gases de exaustão pela chaminé. Estas cinzas são normalmente denominadas de matéria particulada (MP) e podem ser amostradas com sondas isocinéticas. A granulometria dos dois grupos de cinzas irá depender do tipo de combustível utilizado, temperatura e das características e condições operatórias da instalação de LF (por exemplo, se é um LF circulante ou borbulhante).

Além dos parâmetros indicados anteriormente, a granulometria das cinzas de leito (CL) é fortemente dependente da granulometria do material do leito utilizado, sendo identificadas na literatura diferentes gamas, nomeadamente, entre 1-100 μm (Zevenhoven-Onderwater, 2001), entre 1-200 μm (Doshi *et al.*, 2009) e entre 100-300 μm (Coda, 2004).

Habitualmente, as partículas de cinzas volantes (CV) apresentam uma distribuição bimodal que depende do combustível e sistema de combustão (Lopes *et al.*, 2009). A fração de cinzas volantes de maior diâmetro (fração mássica superior a 90 %) é constituída essencialmente por minerais incluídos, contaminantes do combustível e material do leito que é arrastado pelo fluxo de gases proveniente do leito. A fração de cinzas de menor diâmetro, presente em menor quantidade, forma-se essencialmente devido à condensação de material volatilizado. Tal como no caso das CL, o diâmetro das CV depende de diversos parâmetros, por isso estão descritos diferentes valores na literatura. Zevenhoven-Onderwater (2001) define que as partículas de CV de maior diâmetro são superiores a 0,2 μm e as de menor diâmetro variam entre 0,01-0,2 μm , enquanto que Coda (2004) define que as CV de maior diâmetro variam entre 10-100 μm e as de menor diâmetro são inferiores a 10 μm .

Os elementos inorgânicos presentes numa partícula de combustível, na forma de sais ou ligados à matéria orgânica, libertam-se da partícula assim que termina a fase de secagem e aquecimento da partícula e se inicia a desvolatilização. Durante a desvolatilização ocorre a libertação dos elementos voláteis, juntamente com os gases resultantes da combustão, ou seja, ocorre a

volatilização. Uma vez que alguns combustíveis (ex. biomassa) são muito reativos, pode igualmente ocorrer a libertação por **transporte convectivo** de alguns elementos não voláteis, às temperaturas de combustão habitualmente utilizadas num LF. A formação de cinzas volantes pode ocorrer devido a nucleação homogénea, após transporte convectivo ou volatilização, ou por condensação heterógena, após volatilização (Zevenhoven-Onderwater, 2001).

A **nucleação homogénea** ocorre devido à sobressaturação dos gases. Quando a pressão parcial das espécies é superior à pressão de saturação das mesmas, as espécies transportadas pelos gases começam a convergir para formar uma nova fase, sólida ou líquida, sem o auxílio de uma superfície, podendo dar-se o crescimento das partículas através do núcleo (Doshi *et al.*, 2009). Este mecanismo é potenciado pela elevada presença de vapores inorgânicos no fluxo de gases (sobressaturação), assim como pela difusão dos vapores de regiões quentes e com atmosfera redutora (junto da superfície do resíduo carbonoso) para regiões mais frias e com atmosfera oxidante (Zevenhoven-Onderwater, 2001; Loo e Koppejan, 2008). A colisão e coalescência entre partículas formadas por nucleação pode originar a formação de partículas de cinza de maior dimensão, mecanismo este designado por **coagulação**, mantendo-se a massa total de partículas, mas alterando-se a forma de distribuição e tamanho das mesmas (Coda, 2004). Quando as partículas formadas por colisão e coalescência apresentam uma forma irregular, o termo **aglomeração** pode ser usado em substituição de coagulação (Doshi *et al.*, 2009).

A **condensação heterogénea** ocorre quando as espécies presentes no estado gasoso condensam na superfície de partículas da mesma espécie, espécies diferentes ou inclusivamente nas paredes internas ou condutas do reator. É frequente ocorrer condensação sob as partículas formadas por nucleação homogénea, ou no caso do LF, sob o próprio material do leito. Uma vez que a energia livre de Gibbs requerida para que ocorra nucleação homogénea é superior à requerida para que ocorra condensação heterogénea, o último mecanismo é habitualmente mais frequente (Doshi *et al.*, 2009).

As cinzas do leito (CL), para além de incluírem o material usado como leito, são constituídas essencialmente pelos minerais incluídos e excluídos das partículas de combustível. Além da condensação heterogénea de voláteis sob cinzas e material do leito, os mecanismos que determinam a formação do cinzas de leito incluem a fragmentação primária, secundária, coalescência de minerais e atrito (Zevenhoven-Onderwater, 2001; Coda, 2004).

A **fragmentação primária** pode ocorrer durante a secagem e a desvolatilização, uma vez que a mudança de fase das espécies aumenta a pressão no interior da partícula originando fissuras, e inclusivamente a rutura da mesma. Este mecanismo é mais pronunciado no caso da biomassa em que o teor em MV é mais elevado. A **fragmentação secundária** é habitualmente associada à rutura da estrutura do resíduo carbonoso.

A **coalescência de minerais** (ou **sinterização**) ocorre durante a combustão do resíduo carbonoso. Na presença de temperaturas elevadas, os minerais incluídos no resíduo carbonoso fundem ou amolecem, o que facilita a coalescência e aumento do tamanho das partículas de cinzas do leito.

No caso do LF, devido ao elevado contacto entre partículas de combustível e material do leito, o **atrito** ou **fragmentação mecânica**, tal como a temperatura das partículas, é um mecanismo que influencia a granulometria das partículas formadas (Coda, 2004). Devido ao desgaste abrasivo das partículas no leito ocorre a fragmentação e libertação de partículas finas, que são mais facilmente transportadas pelos gases de combustão e contribuem para a formação de cinzas volantes. Este fenómeno é especialmente relevante no caso dos combustíveis com elevados teores em MV, na medida em que estes estão associados à formação de resíduos carbonosos muito porosos, friáveis e partículas de dimensão reduzida. Os mecanismos de formação de cinzas em sistemas de LF estão esquematizados na Figura 3.1.

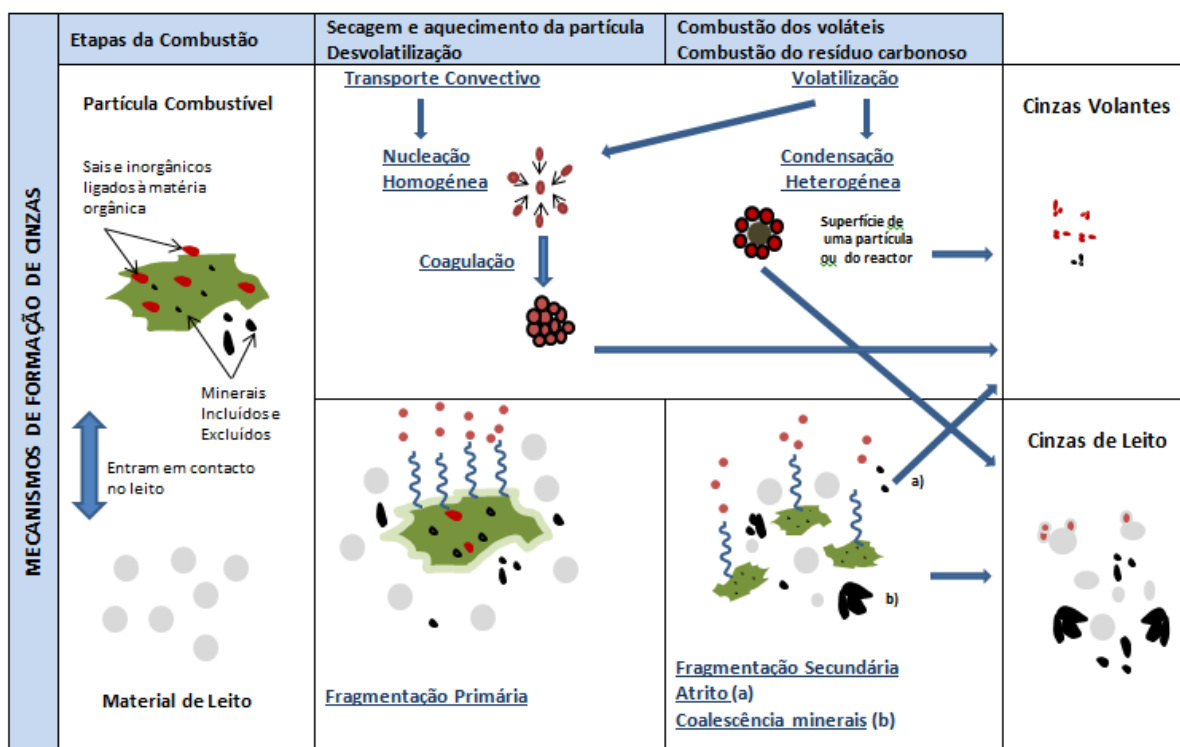


Figura 3.1. Mecanismos de formação de cinzas em sistemas de leito fluidizado (adaptado de Zevenhoven-Onderwater, 2001; Coda, 2004; Doshi *et al.*, 2009)

Os mecanismos de formação de cinzas do carvão (Benson *et al.*, 1995) são iguais aos da biomassa. No entanto, uma vez que a composição química e associação dos elementos inorgânicos em ambos os combustíveis difere consideravelmente, alguns mecanismos são mais pronunciados do que outros. Por exemplo, na biomassa, devido ao elevado teor de MV, a vaporização e o transporte convectivo são mais relevantes do que no carvão.

3.2. Avaliação da partição dos elementos inorgânicos nas cinzas do LF

A volatilidade dos elementos inorgânicos presentes no combustível é usualmente interpretada como um dos fatores que dita a sua partição entre os diferentes fluxos de cinzas produzidos. Os elementos mais voláteis são usualmente encontrados em maior quantidade nas cinzas volantes (a expressão cinzas volantes é usada como simplificação de cinzas volantes de ciclone) e na matéria particulada (Meij e Winkel, 2007).

O enriquecimento dos diferentes elementos nos fluxos de saída de cinzas depende da sua associação química no combustível, e conseqüentemente, das suas propriedades químicas. A avaliação do enriquecimento dos elementos nas cinzas tem por base rácios dos elementos nas cinzas, sendo que o enriquecimento relativo, ER, e o fator de enriquecimento, FE, são os utilizados com maior frequência.

O enriquecimento relativo foi usado por Meij e Winkel (2007) para os carvões utilizados em centrais termoelétricas na Holanda. O ER define-se como a razão entre a fração mássica do elemento *i* num determinado fluxo de saída de cinzas, da instalação de combustão, e a fração mássica do mesmo elemento *i* no combustível, na base de cinzas. Os elementos podem ser agrupados em três classes, de acordo com o valor do ER, tal como é apresentado na Tabela 3.1.

Uma avaliação semelhante pode ser aplicada aos elementos inorgânicos presentes na biomassa. Contudo, uma vez que a associação química dos elementos inorgânicos na biomassa e no carvão difere consideravelmente, para alguns elementos a distribuição pelas várias classes em função do grau de volatilização deverá ser diferente. A classificação do grau de volatilidade deverá ainda incluir estudos detalhados para os diferentes tipos de biomassa, uma vez que a composição e interação dos elementos constituintes da biomassa pode variar substancialmente.

Tabela 3.1. Classificação da volatilidade dos elementos inorgânicos no carvão baseada no seu comportamento durante a combustão (adaptado de Meij e Winkel, 2007)

Classe	Comportamento na instalação de combustão	ER nas cinzas de leito	ER nas cinzas volantes	Elementos classificados
I	Elementos não vaporizados durante a combustão.	~1	~1	Al, Ca, Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Sc, Sm, Si, Sr, Th, Ti
IIa	Elementos que vaporizam durante a combustão e condensam dentro da instalação. O ER das cinzas de leito é inferior a 0,7 porque os elementos presentes na fase de vapor não têm possibilidade de condensar nas partículas de cinza de leito. Três subclasses estão definidas em função do grau de volatilidade dos elementos.	< 0,7	> 4	As, Cd, Ge, Mo, Pb, Sb, Tl, Zn
IIb		< 0,7	2 < - ≤ 4	Be, Co, Cu, Ni, P, U, V, W
IIc		< 0,7	1,3 < - ≤ 2	Ba, Cr, Mn, Na, Rb
III	Elementos muito voláteis. Geralmente presentes em pequenas quantidades nas cinzas. A maior parte está presente na fase de vapor.	<< 1		B, Br, C, Cl, F, Hg, I, N, S, Se

O ER é uma ferramenta útil para avaliar o enriquecimento das cinzas, contudo em sistemas de LF, o FE aparenta ser mais adequado (Sorbo *et al.*, 1986; Marani *et al.*, 2003). O FE é definido como a razão entre a fração mássica do elemento i , w_i , na fração de cinzas selecionada (A) e a fração mássica do mesmo elemento i no combustível, em base de cinzas, ou noutra fração de cinzas (B). Ambas as frações mássicas do elemento i , w_i , são normalizadas pela fração mássica de um elemento de referência x , w_x , presente nas duas frações que estão a ser relacionadas (Eq. 3.1).

$$FE = \frac{\left(\frac{w_i}{w_x} \right)_A}{\left(\frac{w_i}{w_x} \right)_B} \quad \text{Eq. 3.1.}$$

Comparativamente ao ER, a utilização do FE apresenta duas vantagens: tem em consideração a diluição das cinzas dos ciclones, devido à presença de material inerte (ex. areia) que escapa da zona do leito, assim como as diferenças de diluição das cinzas devido à presença de diferentes teores de carbono inqueimado, nos diferentes fluxos de saída.

O elemento de referência não deverá ser volátil, o que significa que a sua partição nos diferentes fluxos de cinzas deverá ser equivalente. Este deverá estar presente em cada fluxo de cinzas estudado e, no caso dos sistemas de combustão em LF, a sua presença no material do leito, usualmente areia, deverá ser vestigial. A seleção do elemento de referência depende da composição do combustível, sendo que os elementos habitualmente utilizados são o Al, Fe ou Ti.

Tal como no ER, se o FE for <1 , o que habitualmente acontece com alguns elementos presentes nas cinzas do leito, significa que estes elementos saíram da matriz da cinza devido à volatilização. Se o FE for >1 , o que usualmente ocorre no caso das cinzas volantes, significa que ocorreu condensação ou adsorção dos elementos voláteis nestes fluxos de cinza. Se o FE for ≈ 1 , os elementos não vaporizaram e a sua concentração é a mesma em ambos os fluxos de cinzas.

Em estudos anteriores foram identificadas duas situações particulares, que evidenciaram uma seleção inadequada do elemento de referência. Um $FE > 1$ em cinzas de leito pode significar que o elemento de referência se libertou da matriz e o pressuposto de que a sua concentração se mantinha constante durante o processo de combustão não estava correto. Enquanto que um $FE < 1$ em cinzas volantes e matéria particulada, significa que provavelmente o elemento estudado se libertou das partículas de cinza, tendo saído da instalação de combustão através do fluxo de gases, e que a sua condensação nas cinzas de ciclone é improvável (Sorbo *et al.*, 1986).

Em LF, um $FE > 1$ nas cinzas de leito pode significar que ocorreu sinterização/aglomeração e que os elementos ficaram retidos no leito. Neste caso, é expectável que se observe em simultâneo uma redução da presença dos mesmos elementos nas cinzas volantes.

3.3. Problemas relacionados com as cinzas: formação de depósitos e aglomeração de cinzas

Durante a combustão pode ocorrer a formação de depósitos de cinzas, o que se deve essencialmente à presença de compostos fundidos. Dependendo dos mecanismos associados à formação de depósitos, o que está relacionado com a localização dos mesmos na instalação, distinguem-se habitualmente dois tipos de depósitos: *fouling e slagging*.

O *fouling* ocorre em zonas de transferência de calor da caldeira, onde se verifica o arrefecimento por convecção e deve-se à formação de depósitos essencialmente associadas ao arrefecimento e condensação de compostos gasosos. O *slagging* consiste na formação de depósitos a

temperaturas elevadas, em zonas refratárias da caldeira, onde a transferência de calor radiativa é dominante, sendo que envolve a presença de cinzas amolecidas ou fundidas que se depositam nas paredes internas do reator ou permutadores. A título de exemplo, a Figura 3.2 ilustra de forma simplificada as zonas dos sistemas de LF onde usualmente ocorre o *slagging* e *fouling*.

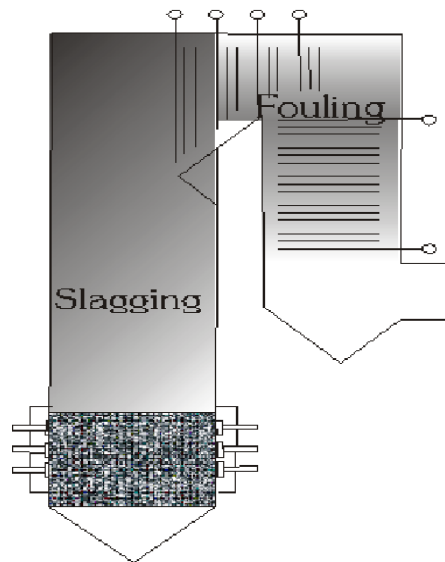


Figura 3.2. Ilustração das zonas dos sistemas de LF onde usualmente ocorre o *slagging* e *fouling* (Zevenhoven-Onderwater, 2001)

A formação de depósitos pode ocorrer durante a combustão de biomassa e/ou carvão. No entanto, nas gamas de temperatura habitualmente utilizadas em LF e tendo em consideração a reatividade e composição química dos constituintes da biomassa, estes fenómenos são mais pronunciados durante a combustão de certos tipos de biomassa.

Normalmente, os compostos fundidos associados ao *fouling* são pouco viscosos e tendem a formar-se quando sais alcalinos (misturas de sulfatos, cloretos e carbonatos de Na e K) estão presentes no gás; enquanto que os compostos fundidos associados ao *slagging* são muito viscosos, e tendem a formar-se quando o silício está presente na cinza, uma vez que o silicato fundido pode formar uma fase vitrificada que não cristaliza quando se volta a obter temperaturas inferiores às do ponto de fusão do silicato (Skrifvars *et al.*, 1998; Paulrud, 2004).

Nas instalações de leito fluidizado, em que normalmente é utilizado um material de leito silicatado (areia de sílica), se a presença de cinzas amolecidas ou fundidas em zonas refratárias da caldeira for elevada, pode ocorrer a aglomeração do material do leito. Os diversos mecanismos associados à aglomeração do leito são abordados no ponto 3.3.3.

3.3.1. Fouling

A formação de depósitos de cinzas em zonas de transferência de calor, *fouling*, ocorre essencialmente devido a quatro mecanismos, nomeadamente, impacto por inércia, difusão térmica, condensação de compostos vaporizados e reações químicas. Ao longo do tempo de funcionamento de um LF, os quatro mecanismos contribuem de forma aditiva para o crescimento dos depósitos (Baxter *et al.*, 1996; Miles *et al.*, 1996; Baxter *et al.*, 1998^a; Eubionet, 2003).

i. Impacto por inércia: ocorre quando as partículas de cinzas volantes não conseguem seguir as linhas de corrente dos gases de combustão e embatem nas superfícies de transferência de calor. Este mecanismo de deposição é especialmente relevante para partículas com diâmetro superior a 10 µm e os depósitos formados apresentam geralmente uma granulometria grosseira.

A Figura 3.3. ilustra o mecanismo de impacto por inércia. Nesta figura observa-se o comportamento distinto de duas partículas presentes no caudal de gases de combustão, a partícula a) é capturada e contribui para a formação do depósito, enquanto que a partícula b) ressalta o obstáculo e continua o percurso através do fluxo de gases.

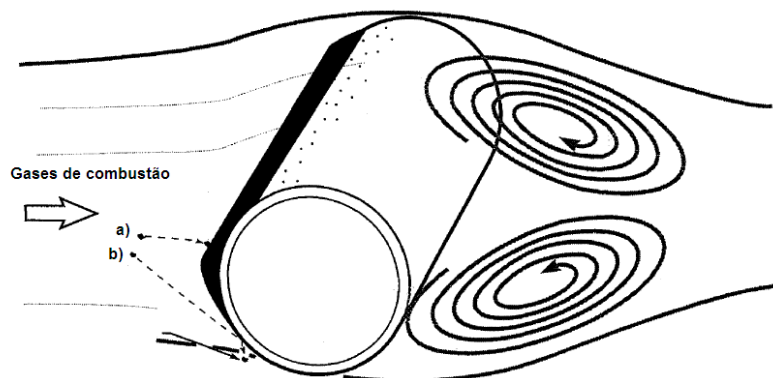


Figura 3.3. Ilustração do mecanismo de impacto por inércia: a) Partícula capturada, b) Partícula que ressalta o obstáculo (adaptado de Baxter *et al.* (1996) e citado por Abreu (2009)).

A velocidade de deposição das partículas devido ao impacto por inércia é significativa, se assumirmos que todas as partículas que sofrem impacto aderem à superfície de impacto. No entanto, a eficiência de aderência das partículas que sofrem impacto é limitada.

A eficiência de impacto devido à inércia depende da geometria do alvo, das propriedades do escoamento, do tamanho e densidade da partícula, assim como da sua viscosidade, composição e morfologia (Baxter *et al.*, 1996).

ii. **Difusão térmica:** consiste no transporte de partículas em suspensão em meio gasoso, devido à existência de diferenças de temperatura no gás. As moléculas presentes em zonas mais quentes têm, em média, mais energia cinética do que as moléculas situadas em zonas mais frias e, deste modo, é criada uma força da zona mais quente para a mais fria. Este mecanismo de deposição ocorre essencialmente com partículas cuja dimensão é inferior a $1 \mu\text{m}$. A eficiência de aderência deste mecanismo é reduzida comparativamente com o impacto devido à inércia.

Os depósitos formados através da difusão térmica são constituídos por partículas finas e a sua distribuição em zonas de transferência de calor é habitualmente mais uniforme. Salienta-se que a relevância deste mecanismo decresce à medida que os gradientes de temperatura diminuem. Quando as camadas de depósitos crescem, cria-se um efeito de isolamento e o gradiente térmico entre os gases e a superfície diminui. Por este motivo, a deposição devido à difusão térmica é máxima quando a superfície da caldeira ou conduta de gás está limpa, uma vez que neste caso o gradiente de temperatura é em princípio máximo. A Figura 3.4. ilustra o mecanismo de difusão térmica.

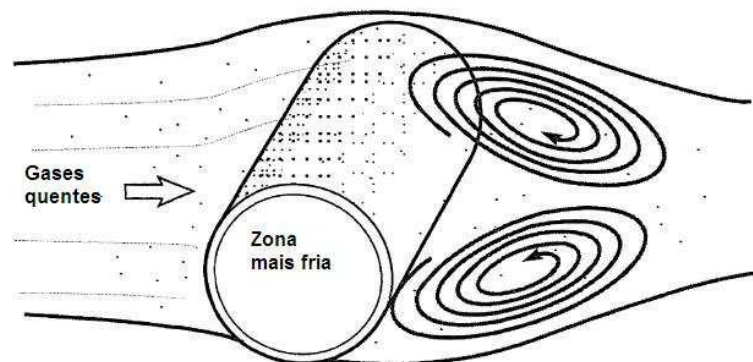


Figura 3.4. Ilustração do mecanismo de difusão térmica (adaptado de Baxter *et al.* (1996) e citado por Abreu (2009))

iii. **Condensação de compostos vaporizados:** ocorre quando vapores encontram uma superfície que está a uma temperatura mais baixa. O transporte das partículas até à superfície onde ocorre a condensação, dá-se habitualmente por difusão, i.e., as partículas existentes em meio gasoso são transportadas de uma zona em que a concentração de partículas é elevada para outra em que a concentração é menor. Uma vez que o coeficiente de difusão decresce rapidamente com o aumento do tamanho da partícula difundida e porque a condensação de partículas pequenas é

favorecida, este mecanismo está habitualmente associado a partículas com dimensão inferior a 1 μm . A difusão térmica pode contribuir igualmente para o transporte das partículas até às superfícies de condensação.

A Figura 3.5. ilustra o mecanismo de deposição por condensação. Normalmente, as espécies condensadas são constituídas por partículas de dimensão reduzida. No entanto, devido às características adesivas das mesmas, estas podem promover a retenção de partículas de maior dimensão na camada de depósito.

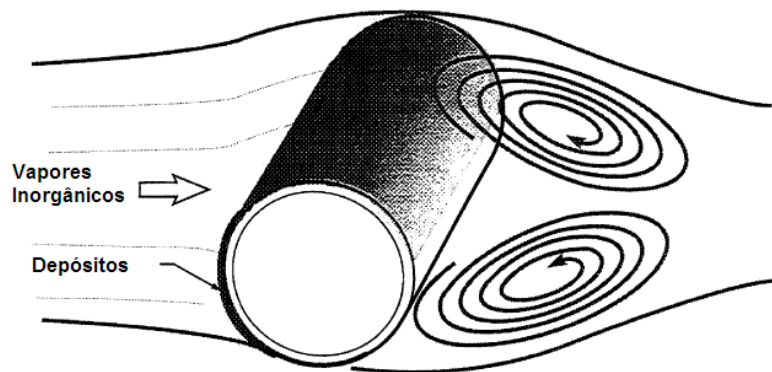


Figura 3.5. Ilustração do mecanismo de deposição por condensação (adaptado de Baxter *et al.* (1996) e citado por Abreu (2009))

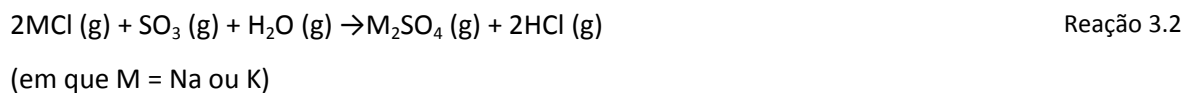
Este mecanismo é especialmente relevante no caso da combustão da biomassa devido ao seu elevado teor em elementos alcalinos voláteis. Durante a combustão de biomassa, as partículas finas formadas são constituídas essencialmente por sulfatos e cloretos alcalinos. O KCl e K_2SO_4 são as espécies dominantes, mas também se pode formar NaCl e Na_2SO_4 . No entanto, o teor de K na biomassa é usualmente superior ao de Na.

iv. Reações químicas: habitualmente envolvem os gases provenientes da combustão, e por vezes os depósitos existentes nas superfícies de transferência de calor que não são estáveis nas gamas de temperaturas utilizadas durante a combustão. Apesar de ser menos comum, se a temperatura for suficientemente elevada poderão ocorrer reações químicas entre as substâncias que constituem o próprio depósito.

A **sulfatação** consiste na transformação de cloretos ou hidróxidos alcalinos (essencialmente de potássio) em sulfatos alcalinos e é provavelmente a reação química que mais influencia a

composição dos depósitos formados em superfícies de transferência de calor. Salienta-se que a sulfatação dos cloretos é mais relevante do que a dos hidróxidos, na medida em que comparativamente aos hidróxidos, a formação de cloretos durante a combustão é termodinamicamente favorável (desde que exista Cl disponível).

A extensão destas reações está em parte limitada pelo teor de S disponível para reagir, assim como pela temperatura (a temperatura ótima de sulfatação é 815 °C) (Chritiansen *et al.*, 1998). As reações envolvidas na sulfatação podem ser descritas de acordo com o apresentado nas reações 3.1 e 3.2 (Chritiansen *et al.*, 1998; Coda, 2004; Frandsen, 2005; Zheng *et al.*, 2007).



Tanto o SO₂ como o SO₃ podem induzir a reações de sulfatação, mas as reações com o SO₃ aumentam significativamente a velocidade de ocorrência das mesmas. A sulfatação do KCl na fase gasosa é limitada pela disponibilidade de SO₃ e é aproximadamente proporcional à oxidação de SO₂ a SO₃ (Jimenez *et al.*, 2007). A velocidade de sulfatação na fase condensada é consideravelmente mais lenta, mesmo na presença de SO₃. Na presença de SO₃, a sulfatação de KCl (g) é de aproximadamente 100 %, enquanto que a de KCl (condensado) é inferior a 2 % (Iisa *et al.*, 1999).

As reações de sulfatação dos cloretos de metais alcalinos são importantes, na medida em que a condensação de sulfatos ocorre a temperaturas mais elevadas, do que a condensação de cloretos de metais alcalinos, diminuindo assim a tendência para *fouling* (Iisa *et al.*, 1999). A sulfatação de KCl na fase gasosa e a subsequente formação de aerossóis de K₂SO₄ ajuda ainda a controlar as emissões de SO₂ (Knudsen *et al.*, 2004^a).

Apesar de os mecanismos associados ao *fouling* serem comuns a diferentes sistemas de combustão, o grau de deposição de partículas numa instalação depende de vários fatores e pode variar em função da tecnologia. Os parâmetros que habitualmente influenciam o grau de deposição são a temperatura dos gases de combustão em diferentes locais da instalação, a temperatura das condutas de gás ou permutadores de calor, os gradientes de temperatura, a

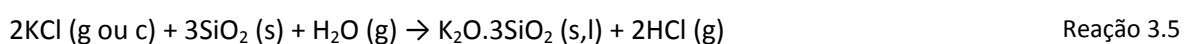
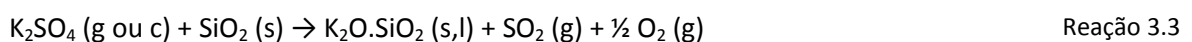
velocidade do gás, a orientação das condutas, a temperatura das partículas, e a composição do combustível (Eubionet, 2003; Mueller *et al.*, 2005).

lisa *et al.* (1999) referem que, frequentemente, a corrosão está relacionada com o *fouling*, mas *fouling* nem sempre significa problemas de corrosão. De acordo com Frandsen (2005), um mecanismo que explica a corrosão consiste no ataque do Cl gasoso, ao Fe e Cr da própria instalação, formando-se assim cloretos metálicos gasosos. A elevada pressão do Cl junto do metal pode ser causada pela rápida sulfatação do KCl a K_2SO_4 , junto da superfície do metal. Isto pode explicar a alteração da corrosão com a temperatura, observada em testes de corrosão. Quando o metal está a temperaturas mais baixas, a sulfatação é mais lenta, e o metal sofre apenas oxidação. Quando a temperatura aumenta, o KCl sulfata rapidamente, aumentando a pressão parcial de Cl_2/HCl , o que acelera a oxidação e possivelmente a corrosão interna do metal (Jensen *et al.*, 2004; Frandsen, 2005).

Uma outra reação, que poderá igualmente contribuir para o aumento da corrosão, é a libertação de Cl no leito devido à reação entre o KCl com alumino-silicatos. De acordo com Zheng *et al.* (2007), a libertação de Cl é mais pronunciada no caso da reação do KCl com alumino-silicatos, do que no caso da sulfatação.

3.3.2. Slagging

A formação de depósitos a temperaturas elevadas, em zonas refratárias da caldeira do LF, deve-se essencialmente à presença de cinzas silicatadas amolecidas ou fundidas. Os principais elementos presentes nos compostos fundidos durante a combustão de biomassa são o Si, K, Ca e O, i.e., silicatos de potássio e silicatos de cálcio e potássio. Tal como referido em 2.2, a formação de compostos fundidos é muito sensível à quantidade relativa de K e Ca no combustível, verificando-se um aumento de silicatos amolecidos ou fundidos, à medida que o teor em K aumenta. Se a presença de Ca for reduzida, a formação de silicatos de potássio em detrimento dos silicatos de cálcio e potássio pode ocorrer de acordo com as reações 3.3 a 3.5 (Zheng *et al.*, 2007).

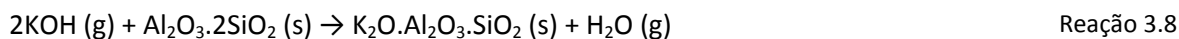
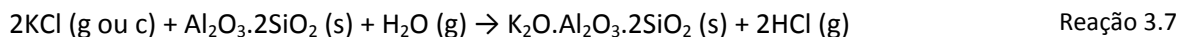
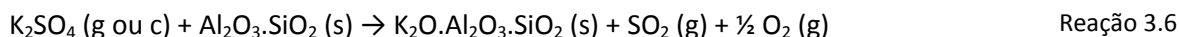


O Al, Mg, P, Mn, Fe e Na também podem estar presentes nas cinzas fundidas, mas em menores quantidades. Normalmente, o S é completamente libertado das cinzas fundidas. A distribuição dos elementos nas cinzas fundidas varia significativamente entre amostras de diferentes combustíveis, mas não entre diferentes queimadores/instalações de queima (Ohman *et al.*, 2004^a).

Thy *et al.* (2000, 2006^b) referem que a libertação de metais alcalinos das cinzas de biomassa fundidas ocorre a temperaturas elevadas e pode ser relacionada com o grau de polimerização da matriz silicatada da cinza. Os silicatos fundidos podem ser considerados como uma estrutura aniônica, cuja rede tetraédrica, composta por ligações Si – O – Si, sofreu algum grau de rutura. A rutura da rede é causada por catiões mono e divalentes (M) que substituem as ligações Si – O – Si por ligações Si – O – M. A rede modificada por catiões pode ser constituída pelo K e Na monovalentes, ou o Ca, Mg e Mn divalentes.

Com o aquecimento prolongado, os metais alcalinos são completamente libertados da cinza fundida de biomassa de origem lenhosa (compostos fundidos muito despolimerizados). No entanto, no caso de cinza fundida de biomassa de origem herbácea (compostos fundidos muito polimerizados), uma quantidade significativa de metais alcalinos continua retida, mesmo em ensaios de longa duração. Estas diferenças podem estar relacionadas com a disponibilidade de espaços grandes e com cargas de baixa densidade que facilmente acomodam os iões de K e Na. A cinza fundida de biomassa lenhosa é muito despolimerizada e tem dificuldade em acomodar iões grandes de K, acomodando apenas uma pequena fração de Na. No entanto, tem facilidade em acomodar iões pequenos e com maior carga, como é o caso do Ca. Deste modo, a formação de silicatos de cálcio, tal como apresentado na reação 2.1, é favorecida e a tendência para a formação de depósitos diminui (Geyter *et al.*, 2007). Esta reação é igualmente favorecida devido à elevada presença de Ca em biomassa de origem lenhosa, comparativamente com os outros tipos de biomassa.

Considerando as temperaturas habitualmente utilizadas durante a combustão em sistemas de LF, a ocorrência de *slagging* durante a combustão de biomassa pode ser minimizada pela presença de Al, uma vez que a formação de alumino-silicatos, tal como apresentado pela reação 2.2, é termodinamicamente favorecida, e estes compostos apresentam temperaturas de fusão mais elevadas (Dayton *et al.*, 1999; Glazer, 2007). Os sais de potássio podem reagir com os alumino-silicatos e formar alumino-silicatos de potássio estáveis, de acordo com as reações 3.6 a 3.8 (Zheng *et al.*, 2007).



3.3.3. Aglomeração do leito

Em sistemas de combustão de leito fluidizado, além da formação de depósitos nas superfícies de transferência de calor, pode ocorrer aglomeração do leito. A aglomeração define-se como um fenômeno em que as partículas aderem e formam aglomerados cuja dimensão é superior à das partículas originais (Zevenhoven-Onderwater, 2001).

A tendência para a aglomeração de algumas cinzas de biomassa com o material do leito, particularmente de biomassa herbácea, pode ser um problema grave. A aglomeração do leito pode alterar a transferência de calor e afetar a qualidade da fluidização, pode inclusive conduzir à desfluidização total do leito (Ohman *et al.*, 2000; Llorente *et al.*, 2005; Lundholm *et al.*, 2005). A desfluidização é acompanhada pela queda acentuada da pressão no leito, e no caso da biomassa, de um aumento significativo da temperatura na zona inferior do *freeboard*, devido à estratificação da combustão da biomassa no topo do leito aglomerado. Isto torna a combustão incontrollável e é necessário interromper o seu funcionamento para manutenção da instalação (Scala *et al.*, 2008).

De um modo geral, verifica-se que a aglomeração é favorecida pelo aumento da temperatura, pela natureza silicatada do leito, pelo reduzido tamanho do material de leito (no caso da areia), pela elevada fração de compostos com baixo ponto de fusão (K, Na) e pela reduzida fração de compostos que aumentam o ponto de fusão (Ca, Mg) da cinza do combustível (Brus *et al.*, 2005; Scala *et al.*, 2008). Ohman *et al.* (2000) referem também que o K e o Ca são os elementos habitualmente identificados nos aglomerados. No entanto, em sistemas de LF, é frequente o Si proveniente do material do leito ser o elemento predominante em todos os aglomerados.

Na literatura são propostos alguns mecanismos para explicar o fenómeno de aglomeração e desfluidização do leito, devido a interações mais ou menos complexas entre as cinzas e o material do leito, habitualmente areia (Ohman *et al.*, 2000; Lundholm *et al.*, 2005; Brus *et al.*, 2005). A presença de compostos fundidos é um requisito indispensável para que ocorra aglomeração.

Em 2000, de uma forma simplificada, Ohman *et al.*, sugeriram algumas das etapas que poderiam estar na origem da formação de aglomerados em LF, se o material do leito fosse areia (Figura 3.6):

1. Deposição de partículas sob o material do leito por três vias, nomeadamente, adesão de pequenas partículas de cinza na superfície do material do leito, condensação de espécies alcalinas gasosas (ex. KCl, KOH, K_2SO_4) e reação química de elementos alcalinos com a superfície das partículas do leito.
2. Revestimento contínuo da superfície das partículas do leito por elementos alcalinos, formando-se assim uma camada homogênea, devido à sinterização das partículas.
3. Aglomeração devido às características adesivas dos revestimentos formados na superfície das partículas do leito. Estes revestimentos são formados por silicatos com baixos pontos de fusão.

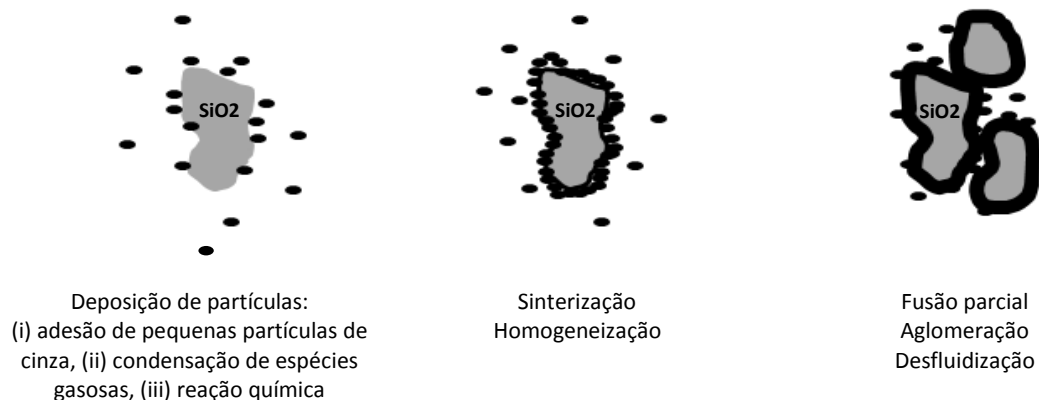


Figura 3.6. Ilustração das etapas associadas à formação de aglomerados no leito fluidizado (adaptado de Ohman *et al.* (2000))

Devido à deposição contínua de cinzas nas partículas do leito e dependendo do comportamento do material fundido das cinzas, pode ocorrer fusão parcial e aglomeração das partículas do leito (Skrifvars *et al.*, 1998; Lundholm *et al.*, 2005).

O revestimento e formação de camadas com características adesivas, na superfície das partículas do leito, têm um papel importante na aglomeração e desfluidização durante os ensaios de combustão efetuados com biomassa em leito fluidizado. Diferentes tipos de crescimento de camadas de revestimento na superfície das partículas do leito estão atualmente descritos na

literatura, nomeadamente, crescimento em direção ao interior, crescimento em direção ao exterior ou conjugação de ambos (Brus *et al.*, 2005; Piotrowska *et al.*, 2010).

No que se refere à aglomeração do leito, o comportamento da biomassa durante a combustão é habitualmente relacionado com a sua composição química. Assim, durante a combustão de biomassa, em LF com leito de areia, os três mecanismos identificados como predominantes foram os seguintes (Brus *et al.*, 2005; Lundholm *et al.*, 2005; Grimm *et al.*, 2011):

i. Biomassa com elevado teor de Ca e K, e reduzido teor de Si (biomassa lenhosa): formação de um revestimento na superfície das partículas do leito, constituído por silicatos de potássio, amolecidos ou fundidos, formados devido à reação das partículas do leito com os compostos de K (g, l) e, posterior ataque e difusão de Ca e/ou menores quantidades de K em direção ao interior da partícula de areia. A formação de silicatos com baixas temperaturas de fusão aumenta à medida que o teor de K aumenta, enquanto que o aumento do teor de Ca aumenta a temperatura de fusão dos silicatos.

ii. Biomassa com elevados teores de K (e Na) e pouco Si: ataque direto de compostos de K, presentes na fase gasosa ou como aerossol, à superfície das partículas do leito. A difusão do K em pequenas fissuras existentes na partícula de areia, onde outros compostos de cinza não conseguem chegar, permite a formação de silicatos de potássio com baixa temperatura de fusão, o que induz à sinterização viscosa e aglomeração. Às temperaturas em que habitualmente decorrem os ensaios de LF, as partículas de leito são parcialmente fundidas, o que aumenta a velocidade de difusão de potássio adicional, acelerando e aumentando deste modo o processo de formação de silicatos fundidos. O amolecimento da superfície das partículas de areia pode potenciar o crescimento em direção ao exterior da partícula, devido à deposição de cinzas do combustível, apresentando esta superfície uma composição heterogénea e semelhante à das cinzas do combustível. Além da adesão das pequenas partículas ao material do leito, a formação da camada externa pode incluir também reações na fase gasosa, condensação e colisão com partículas de cinzas fundidas.

iii. Biomassa com elevados teores de K e Si reativo (biomassa herbácea): adesão direta da cinza parcialmente fundida, composta por partículas de silicatos de potássio, à superfície das partículas de areia, originando a sua aglomeração.

Os primeiros dois mecanismos sugerem que o material do leito tem um papel ativo na aglomeração do leito, enquanto que no terceiro a causa da aglomeração parece estar essencialmente relacionada com a composição do combustível (Brus *et al.*, 2005). No caso de combustíveis ricos em Si e K, o material de leito não influencia a aglomeração. A própria cinza causa aglomeração do leito, mesmo antes de haver tempo de se desenvolverem camadas na superfície das partículas de areia, uma vez que as cinzas fundem antes de reagirem com o material do leito (Scala *et al.*, 2008). A Figura 3.6 ilustra as etapas associadas à formação de aglomerados no caso dos mecanismos 1 e 2. A Figura 3.7 ilustra a formação de aglomerados no caso do mecanismo 3, em que as partículas do leito são envolvidas rapidamente pela cinza fundida e a aglomeração ocorre de uma forma desordenada.

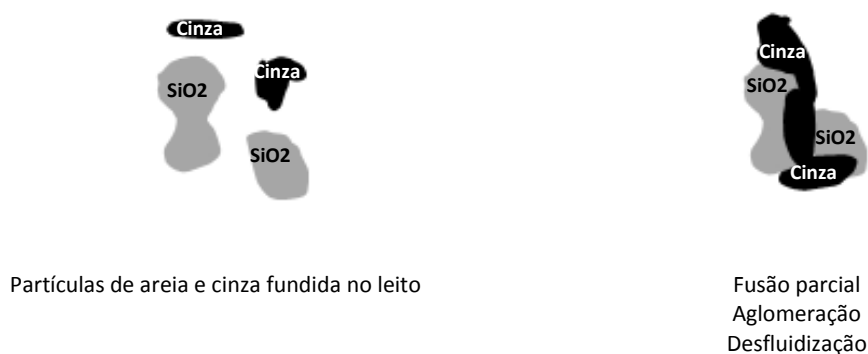


Figura 3.7. Ilustração da formação de aglomerados em leito fluidizado no caso de biomassas com elevados teores de Si e K

Na biomassa rica em P, este elemento poderá ter um papel ativo na aglomeração do leito. Contudo, tal como abordado no ponto 2.2, o seu comportamento a temperaturas elevadas ainda não é completamente conhecido, estando atualmente a ser alvo de investigação (Piotrowska *et al.*, 2010; Grimm *et al.*, 2011; Hupa, 2012; Sommersacher *et al.*, 2012).

3.3.4. Técnicas para a redução da formação de depósitos e aglomeração

De forma sucinta, apresentam-se seguidamente alguns dos mecanismos sugeridos na literatura para prevenir a formação de depósitos e aglomeração do leito em sistemas de LF (Risnes *et al.*, 2003; Bakker e Jenkins, 2003; Nuutinen *et al.*, 2004; Lundholm *et al.*, 2005; Bartels *et al.*, 2008; Davidsson *et al.*, 2008; Llorente *et al.*, 2008; Pettersson *et al.*, 2008; Elled *et al.*, 2010; Liao *et al.*, 2012):

- i.** Diminuição da temperatura do leito e controlo da ocorrência de picos de temperatura no leito e/ou *freeboard* (ex. a combustão da biomassa herbácea próximo dos 600 °C).
- ii.** Tratamento do combustível (ex. através de lavagens para extrair o Na e K).
- iii.** Retenção dos elementos alcalinos através da utilização de aditivos (ex. calcário e dolomite), de modo a minimizar a formação de silicatos alcalinos com baixas temperaturas de fusão.
- iv.** Aumento do teor de metais refratários (ex. Al e Fe), de modo a potenciar a formação de compostos silicatados cuja temperatura de fusão das cinzas seja mais elevada.
- v.** Co-combustão de biomassas problemáticas com combustíveis cujas cinzas sejam menos problemáticas (ex. carvão ou lamas de ETAR).
- vi.** Utilização de outros materiais no leito, no caso de biomassas ricas em Ca e K, em substituição da areia de sílica, de modo a reduzir a sinterização do mesmo (ex. olivina).

Capítulo 4

Previsão da Formação de Depósitos e Aglomeração de Cinzas

Ao longo dos anos têm surgido diferentes metodologias para prever a formação de depósitos e aglomeração do leito, nomeadamente, índices teóricos baseados na composição química ou nas temperaturas de fusibilidade das cinzas (Raask, 1985; Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2000; Pronobis, 2005), índices baseados na composição química da biomassa (Visser, 2004; Sommersacher *et al.*, 2012), utilização de diagramas ternários que contenham os principais óxidos presentes nas cinzas (Ohman *et al.*, 2000) ou simplesmente uma avaliação empírica do teor de alguns elementos identificados como problemáticos (Obenberger, 2006). Ensaios de compressibilidade de cinzas (Gupta *et al.*, 1998^a; Gupta *et al.*, 1998^b; Skrifvars *et al.*, 1998), análise térmica simultânea (Hansen *et al.*, 1999), e ensaios de aglomeração controlada em LF à escala laboratorial (Ohman *et al.*, 1998; Skrifvars *et al.*, 1999; Ohman *et al.*, 2000; Lundholm *et al.*, 2005) têm sido igualmente utilizados. Na última década destacou-se o aparecimento de metodologias baseadas em cálculos de equilíbrio químico para previsão de fases (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2000; Zevenhoven-Onderwater, 2001; Brus *et al.*, 2005; Nutalapati *et al.*, 2007; Plaza *et al.*, 2009).

Contudo, não existem ainda ferramentas que forneçam resultados definitivos, capazes de prever e prevenir de forma exata problemas relacionados com as cinzas, na medida em que a formação de depósitos ou aglomeração do leito, dependem de vários fatores, tais como as características dos combustíveis, tecnologia de combustão e parâmetros operacionais, o que é difícil de incluir numa única metodologia de previsão.

Thy *et al.* (2009) salientam que dada a heterogeneidade e diversidade dos diferentes tipos de biomassa, a análise química das mesmas, da qual depende a maioria dos métodos de previsão, deve ser efetuada sobre amostras representativas de modo a evitar a obtenção de ilações erradas ou incongruentes.

4.1. Índices baseados na composição química das cinzas

Vários índices têm sido desenvolvidos para prever o comportamento do carvão em termos de *slagging* e *fouling* durante a combustão (Raask, 1985; Lopez *et al.*, 2003; Vamvuka *et al.*, 2004; Pronobis, 2005). A maioria dos índices tem em consideração os elementos identificados como precursores da formação de depósitos e são frequentemente baseados em raios de composição dos vários elementos constituintes da cinza do combustível (Lopez *et al.*, 2003).

A utilização de índices baseados na composição das cinzas para prever a ocorrência de *slagging* e *fouling* parece ser uma metodologia fácil e expedita. Seria também desejável que os índices desenvolvidos para o carvão fossem igualmente aplicáveis à biomassa. Porém, apesar de a sua utilização poder fornecer resultados realistas quando uma pequena fração de carvão é substituída por biomassa, à medida que a fração de biomassa aumenta, ou inclusivamente, quando apenas biomassa é utilizada como combustível, a previsão de problemas relacionados com as cinzas através destes índices pode revelar-se inadequada.

Doshi *et al.* (2009) afirmaram que a aplicação de índices desenvolvidos para o carvão às misturas de combustíveis, tal como no caso da co-combustão de biomassa e carvão, pode produzir resultados inexatos, na medida em que estes não consideram a interação entre o carvão e a biomassa. Alguns exemplos e respetivas limitações da aplicação de índices à biomassa, previamente estabelecidos para carvões, são apresentados seguidamente:

i. A reatividade e diversidade dos elementos presentes na biomassa parece ser um fator relevante nos problemas relacionados com as cinzas e que não é considerada nos índices (Doshi *et al.*, 2009). Os índices poderiam ser otimizados se considerassem a reatividade dos elementos presentes no combustível.

ii. Um dos índices utilizados com maior frequência para carvão baseia-se no rácio entre a percentagem dos óxidos básicos e ácidos, $R_{B/A}$, nas cinzas, de acordo com a equação 4.1 (Pronobis, 2005):

$$R_{B/A} = \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})}{(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \quad \text{Eq. 4.1}$$

O $R_{B/A}$ considera que os óxidos alcalinos, alcalinos-terrosos ou de ferro têm o mesmo papel na formação de compostos fundidos, i.e., assume que os óxidos básicos, B, decrescem a temperatura à qual ocorre a formação de compostos fundidos ou amolecidos, enquanto que os óxidos ácidos, A, essencialmente o SiO_2 (uma vez que na biomassa o Ti e o Al são elementos minoritários), aumentam a temperatura do ponto de fusão. Contudo, a análise do diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, que irá ser abordado com mais pormenor no ponto 4.5, evidencia que a relação entre estes três óxidos não é puramente matemática, na medida em que um aumento de CaO em relação ao K_2O permite aumentar a formação de compostos com temperaturas de fusão mais elevadas (Slag Atlas, 2005). Além disso, a reatividade do Si presente na cinza de biomassa pode influenciar significativamente a formação de compostos fundidos.

Niu *et al.* (2010) estudaram a fusibilidade de cinzas de biomassa, e constataram que o aumento do teor de K_2O diminuía a TID, enquanto que o aumento de CaO, MgO, Fe_2O_3 e Al_2O_3 aumentava a TID.

iii. Foi proposto o índice $R_{B/A}$ simplificado de acordo com a equação 4.2 (Pronobis, 2005):

$$R_{B/A\text{Simp.}} = \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Contudo, é igualmente pouco provável que este índice seja adequado para a biomassa, porque não considera o K, que é um dos principais responsáveis pela ocorrência de depósitos ou aglomeração do leito.

No caso dos carvões, a tendência para a ocorrência de *slagging* através dos índices apresentados pelas equações 4.1 e 4.2 foi comparada com as temperaturas de fusibilidade das cinzas, tendo-se verificado que a correlação não era linear. Verificou-se que a tendência para *slagging* era mais elevada para valores de $R_{B/A}$ próximos de 0,75 (temperatura de hemisfério abaixo dos 1200 °C), era inferior quando o valor de $R_{B/A}$ aumentava entre 0,75 e 2, e diminuía quando os valores eram inferiores a 0,75 (para um valor de $R_{B/A} = 0,15$ a temperatura de hemisfério excedia os 1600 °C) (Raask, 1985; Pronobis, 2005).

iv. A aplicação de índices baseados no teor de enxofre, R_S , de acordo com a equação 4.3 (Pronobis, 2005), pode originar previsões incoerentes para a biomassa, em parte devido ao seu baixo teor de S comparativamente com o carvão.

$$R_s = R_{B/A} \times S^d \quad (S^d \text{ é a percentagem de S no combustível em base seca}) \quad \text{Eq. 4.3}$$

Para os carvões, a tendência para o *slagging* é baixa quando o R_S é inferior a 0,6, é média quando o R_S varia entre 0,6 e 2, é elevada para valores de R_S entre 2 e 2,6, e é extremamente elevada para valores de R_S superiores a 2,6.

No caso da biomassa, a utilização do teor de Cl poderia ser uma opção mais adequada, uma vez que em alguns tipos de biomassa o Cl está frequentemente presente em quantidades mais elevadas do que o S promovendo a vaporização dos elementos alcalinos, nomeadamente do K, que é um dos principais responsáveis pela formação de depósitos.

v. O índice de *fouling*, F_u , que afeta o $R_{B/A}$, descrito anteriormente, pela fração mássica (%) dos óxidos de K e de Na no combustível, na base de cinzas, de acordo com a equação 4.4 (Pronobis, 2005), poderia ser mais adequado para a biomassa, na medida em que dá uma maior relevância aos elementos alcalinos, que estão habitualmente presentes em zonas onde ocorre o *fouling*. Contudo, tal como referido no ponto anterior, uma visão mais realista só seria possível se os teores de Cl e S fossem tidos em consideração nesta mesma equação.

$$F_u = R_{B/A} \times (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad \text{Eq. 4.4}$$

Para carvões a tendência para o *fouling* é baixa quando o F_u é inferior a 0,6, é média quando o F_u varia entre 0,6 e 1,6, é elevada para valores de F_u entre 1,6 e 40, e é extremamente elevada, sendo provável a sinterização dos compostos para valores de F_u superiores a 40.

Além das limitações já referidas, a literatura aponta ainda algumas fragilidades de carácter geral, relacionadas com a utilização de índices teóricos para a previsão da formação de depósitos ou aglomeração do leito. A semelhança das cinzas produzidas em laboratório com as cinzas produzidas nas instalações de combustão é um aspeto que deve ser tido em consideração. A velocidade de aquecimento das cinzas produzidas em laboratório é diferente da que ocorre em cinzas produzidas numa caldeira. Além disso, as condições de operação do sistema de combustão,

a dimensão e o tipo de instalação fazem com que as partículas de cinzas com tamanhos e densidades diferentes sejam separadas, e ocorram fenômenos de enriquecimento das mesmas em diferentes locais da instalação, dando origem, por exemplo, às cinzas volantes e às cinzas de leito (Zevenhoven *et al.*, 2003; Nutalapati *et al.*, 2007).

4.2. Índice baseado na fusibilidade das cinzas

A aplicação do índice de fusibilidade de cinzas (IFC), previamente desenvolvido para o carvão, à combustão de biomassa e co-combustão de biomassa e carvão, aparentemente é uma metodologia que poderá prever de forma aproximada o comportamento dos combustíveis durante a combustão. O IFC baseia-se nas temperaturas de fusibilidade de cinzas (°C) em atmosfera oxidante ou redutora, de acordo com a equação 4.5. Estudos efetuados com carvão, evidenciaram que por vezes existem diferenças significativas entre as temperaturas de deformação inicial obtidas em atmosfera oxidante e redutora, i.e., a temperatura de deformação inicial pode ser extremamente dependente da atmosfera de combustão, o que poderá originar alguma inexatidão acerca da informação obtida com o IFC, nomeadamente no que se refere à tendência para a fusão das cinzas (Raask, 1985).

$$IFC = \frac{(4 \times TID + TH)}{5} \quad \text{Eq.4.5}$$

As temperaturas de fusibilidades utilizadas são a TID que é a temperatura inicial de deformação (em °C) e a TH que é a temperatura de hemisfério (em °C), cuja identificação está descrita no ponto 5.1. A tendência para ocorrência de *slagging* é classificada de severa para IFC inferiores a 1149 °C, elevada para valores de IFC entre 1149 °C e 1232 °C, média para valores entre 1232 °C e 1343 °C e baixa para valores superiores a 1343 °C (Lopez *et al.*, 2003). Raask (1985) considera que a tendência para a ocorrência de *slagging* é severa apenas para valores de IFC inferiores a 1052 °C, provavelmente devido às diferenças entre a atmosfera oxidante e redutora.

De entre os vários índices teóricos aplicados às cinzas, desenvolvidos para o carvão, para prever a ocorrência de problemas relacionados com as mesmas, provavelmente o IFC é aquele cuja aplicação à biomassa é mais promissora. O IFC não explica os fenômenos que ocorrem durante a formação de depósitos ou aglomeração, contudo, é uma metodologia expedita que apresenta a vantagem de não se basear apenas em correlações matemáticas de parâmetros independentes,

ignorando possíveis sinergias entre eles. Por se basear no comportamento experimental das cinzas, o IFC contempla possíveis sinergias entre os elementos inorgânicos das cinzas, o que se manifesta nas temperaturas de fusibilidade observadas. Estudos semelhantes foram efetuados por Folgueras *et al.* (2005) considerando lamas de ETAR e a mistura de carvão e lamas de ETAR.

Realça-se, no entanto, que a exatidão desta metodologia é igualmente afetada por diferenças inerentes às cinzas produzidas em laboratório e nas caldeiras, nomeadamente, gradientes de temperatura, efeito das condições da atmosfera, interações entre as partículas de cinzas e segregação de cinzas em função da dimensão. Wall *et al.* (1999) observaram diferenças no valor da TID obtido a partir de cinzas, do mesmo combustível, produzidas em mufla ou numa instalação de combustão, devido às diferenças de temperatura associadas à produção de cinzas.

4.3. Interpretação da composição da biomassa

A observação de certas gamas de teores dos elementos nas biomassas identificados como percursos da formação de depósitos pode servir para prever a ocorrência de *slagging* e *fouling* (Oberberger, 1998, Oberberger *et al.*, 2006).

Oberberger (1998) e Oberberger *et al.* (2006) sugerem que para que a combustão de biomassa decorra sem problemas, o teor de Ca nas cinzas deve situar-se entre 15 e 35 % e, o teor de K nas cinzas deve ser inferior a 7 %. Adicionalmente, o teor de S e de Cl no combustível deve ser inferior a 0,1 %. As gamas de valores apresentadas são relativamente comuns no caso de biomassa de origem lenhosa. No entanto, para biomassa herbácea e frutícola raramente são alcançadas sem qualquer tratamento prévio da biomassa.

4.4. Índices baseados na composição química da biomassa

Na última década foram desenvolvidos alguns índices para prever a formação de depósitos ou aglomeração do leito, baseados na composição química total da biomassa. Visser (2004) sugeriu os seguintes três índices para prever a aglomeração do leito:

i. O primeiro índice, I_A , aplica-se a sistemas de LF que utilizam SiO_2 como material do leito, e baseia-se no facto de existir uma relação entre o teor de elementos alcalinos na fase gasosa e a fração mássica destes elementos na biomassa (massa de elemento/massa de biomassa), a

temperatura do leito e a presença de S e Cl na biomassa. O índice apresentado na equação 4.6 assume que todo o Cl e S reagem com o Na e K, facilitando a volatilização dos mesmos, e não considera o facto de uma parte significativa do S e Cl poder ser libertado como HCl e SO₂, nem o facto de outros catiões poderem reagir com o Cl e S.

$$I_A = (Na + K)/(2S + Cl) \quad \text{Eq. 4.6}$$

Quando os valores obtidos pela equação 4.6 são superiores a 1 significa que o K e o Na estão em excesso relativamente ao Cl e S, e como nem toda a fração mássica dos elementos alcalinos volatiliza, é provável que ocorra sinterização e aglomeração do leito, devido à formação de silicatos alcalinos.

ii. O segundo índice, I_B , (equação 4.7) tem em consideração o facto de o autor ter observado a formação de camadas de revestimento, com diferentes composições, na superfície das partículas de SiO₂ que constituíam o material de leito, durante a realização de alguns ensaios de combustão com biomassa. De acordo com o autor, a camada exterior era constituída essencialmente por elementos refratários, Ca, Mg e P, que por formarem compostos com temperaturas de fusão elevadas, minimizam a tendência para a formação de aglomerados, enquanto que a camada interior era constituída essencialmente por Si e elementos alcalinos.

$$I_B = (Na + K + Si)/(Ca + P + Mg) \quad \text{Eq. 4.7}$$

O I_B considera que à medida que o somatório da fração mássica (massa de elemento/massa de biomassa) de Ca, P e Mg aumenta em relação ao somatório da fração mássica (massa de elemento/massa de biomassa) de Na, K e Si, diminui a tendência para a formação de aglomerados, uma vez que se deverá formar um revestimento em redor da partícula de SiO₂, o qual é constituído essencialmente por elementos refratários, que previnem a sinterização e aglomeração do leito. Visser (2004) definiu que quando os valores obtidos pela equação 4.7 são superiores a 1, a tendência para aglomeração do leito aumenta.

iii. O terceiro índice, I_C , sugerido por Visser (2004) baseia-se no rácio da fração mássica (massa de elemento/massa de biomassa) de K e Si, de acordo com a equação 4.8.

$$I_C = K/Si \quad \text{Eq. 4.8}$$

Valores superiores a 1 indicam que se deverão formar cinzas amolecidas ou fundidas, designadamente silicatos de potássio, que fundem a baixas temperaturas, induzindo deste modo a aglomeração do leito. Contudo, é necessário que se cumpram duas condições: (1) a fração mássica de K deverá ser superior a 3 g/kg de combustível e a fração mássica de Si deverá ser superior a 2 g/kg de combustível; (2) a soma dos óxidos de K e Si na cinza do combustível deverá ser superior a 50 %. As condições apresentadas limitam a utilização da equação 4.8, que se aplica essencialmente à biomassa herbácea.

Tendo em consideração o crescente interesse no papel do P na formação de aglomerados, Sommersacher *et al.* (2012) definiram os seguintes dois índices para prever a ocorrência de depósitos devido à fusão das cinzas, cuja aplicabilidade depende do teor em P na biomassa:

i. Para biomassas com frações mássicas de fósforo reduzidas o índice, I_X , baseia-se na razão entre as frações molares (mol de elemento / massa de biomassa) do Si, Ca e Mg de acordo com a equação 4.9.

$$I_X = \text{Si}/(\text{Ca} + \text{Mg}) \quad \text{Eq. 4.9}$$

A presença de Ca e Mg permite aumentar a temperatura de fusão das cinzas, devido à formação de silicatos de cálcio ou magnésio que apresentam temperaturas de fusão elevadas (as temperaturas de fusão dos silicatos de cálcio podem ser observadas na Figura 4.1). Portanto, quanto menor for o valor de I_X menor será a tendência para a fusão das cinzas.

ii. Para biomassas com frações mássicas de fósforo elevadas, o índice, I_Y , baseia-se na razão entre as frações molares (mol de elemento / massa de biomassa) de Si, P, K, Ca e Mg, tal como apresentado na equação 4.10.

$$I_Y = (\text{Si} + \text{P} + \text{K})/(\text{Ca} + \text{Mg}) \quad \text{Eq. 4.10}$$

Este índice tem em consideração o papel do K e P na fusão das cinzas. De acordo com os resultados experimentais, Sommersacher *et al.* (2012) consideraram que, além do K, também a presença de P no combustível diminui a temperatura de fusão das cinzas, devido à formação de fosfatos de K, e por isso, quanto maior for o valor de I_Y maior é a tendência para a fusão das cinzas.

Salienta-se, no entanto, que a interação entre os elementos apresentados na equação 4.10 ainda não está bem estabelecida.

Uma abordagem semelhante à de Visser (2004) para avaliar a retenção de K nas cinzas, devido à formação de silicatos de potássio, e conseqüentemente uma menor libertação do K do combustível, é sugerida por Sommersacher *et al.* (2012) com base nas frações molares (mol de elemento / massa de biomassa) de Si e K, tal como é apresentado na equação 4.11.

$$I_z = \text{Si/K} \quad \text{Eq. 4.11}$$

Os autores consideram que para valores superiores a 2,5 a retenção de K no leito era elevada. Contudo, para valores inferiores a 2,5, os resultados foram inconclusivos, o que foi justificado pela relevância de outros elementos, nomeadamente, o Ca, Mg e P no comportamento de fusão das cinzas.

De acordo com Sommersacher *et al.* (2012), os índices sugeridos aplicam-se essencialmente a instalações de combustão em grelha, uma vez que não consideram possíveis interações entre as cinzas e o material do leito, utilizado na combustão em LF. O material do leito, usualmente a areia de sílica, poderá ter um papel determinante no comportamento das cinzas formadas durante a combustão de biomassa (Brus *et al.*, 2005).

4.5. Utilização de diagramas de fases ternários

A utilização de diagramas de fases ternários pode ser útil na interpretação do comportamento das cinzas, na medida em que identifica os compostos minerais provavelmente presentes na cinza, tendo em consideração a quantidade relativa de cada óxido, e cumulativamente identifica as temperaturas de fusão associadas aos mesmos.

No entanto, uma das principais limitações apontada à utilização de diagramas ternários prende-se com o facto de as cinzas do combustível, serem usualmente constituídas por vários óxidos, e não apenas as três espécies representados em cada diagrama. De acordo com a literatura, a obtenção de informação com alguma exatidão a partir dos diagramas ternários só é possível se a soma dos óxidos presentes no diagrama for igual ou superior a 90 % (Ohman *et al.*, 2000).

Quando o diagrama ternário é utilizado tendo em consideração o teor em óxidos nas cinzas de combustível produzidas em laboratório, a avaliação obtida não contempla parâmetros importantes, nomeadamente as condições de combustão e particularidades da tecnologia utilizada (ex. material do leito utilizado). Contudo, a utilização do diagrama ternário permite efetuar uma avaliação *à priori* da tendência para a formação de compostos fundidos em função da temperatura.

Scala e Chirone (2008) observaram que quando a composição inicial das cinzas de biomassa é identificada no diagrama ternário, como sendo propícia à formação de pontos eutéticos a baixas temperaturas, devido ao reduzido teor de Ca e ao elevado teor de Si e K, a fusão das cinzas pode ocorrer antes de estas entrarem em contacto com as partículas do material do leito.

Salour *et al.* (1993) observaram resultados similares a Scala e Chirone (2008) durante a avaliação da composição das cinzas de palha de arroz e resíduos de madeira. A palha apresentou uma tendência elevada para aglomerar comparativamente aos resíduos de madeira, provavelmente devido ao elevado teor de Si e reduzido teor de Ca na cinza da palha. A formação de silicatos de potássio durante a combustão de biomassa de origem herbácea tem sido observada frequentemente (Geyter *et al.*, 2007).

Na Figura 4.1 é apresentado o diagrama ternário CaO-SiO₂-K₂O, uma vez que habitualmente estes são os óxidos presentes em maior quantidade nas cinzas de biomassa. Constatase que o primeiro ponto eutético surge por volta dos 700 °C, e ocorre quando a presença de CaO na cinza é vestigial, o teor de SiO₂ na cinza é aproximadamente 72 % e o de K₂O é aproximadamente 28 %. Está bem patente no mesmo diagrama a influencia do CaO no aumento das temperaturas de fusão. Quando o teor de CaO aumenta em detrimento do teor de K₂O verifica-se que a formação de silicatos de cálcio e potássio, ou até de silicatos de cálcio, é favorecida o que se traduz num aumento da temperatura dos pontos eutéticos, e numa redução de problemas relacionados com a formação de cinzas fundidas ou amolecidas (Thy *et al.*, 2000; Risnes *et al.*, 2003).

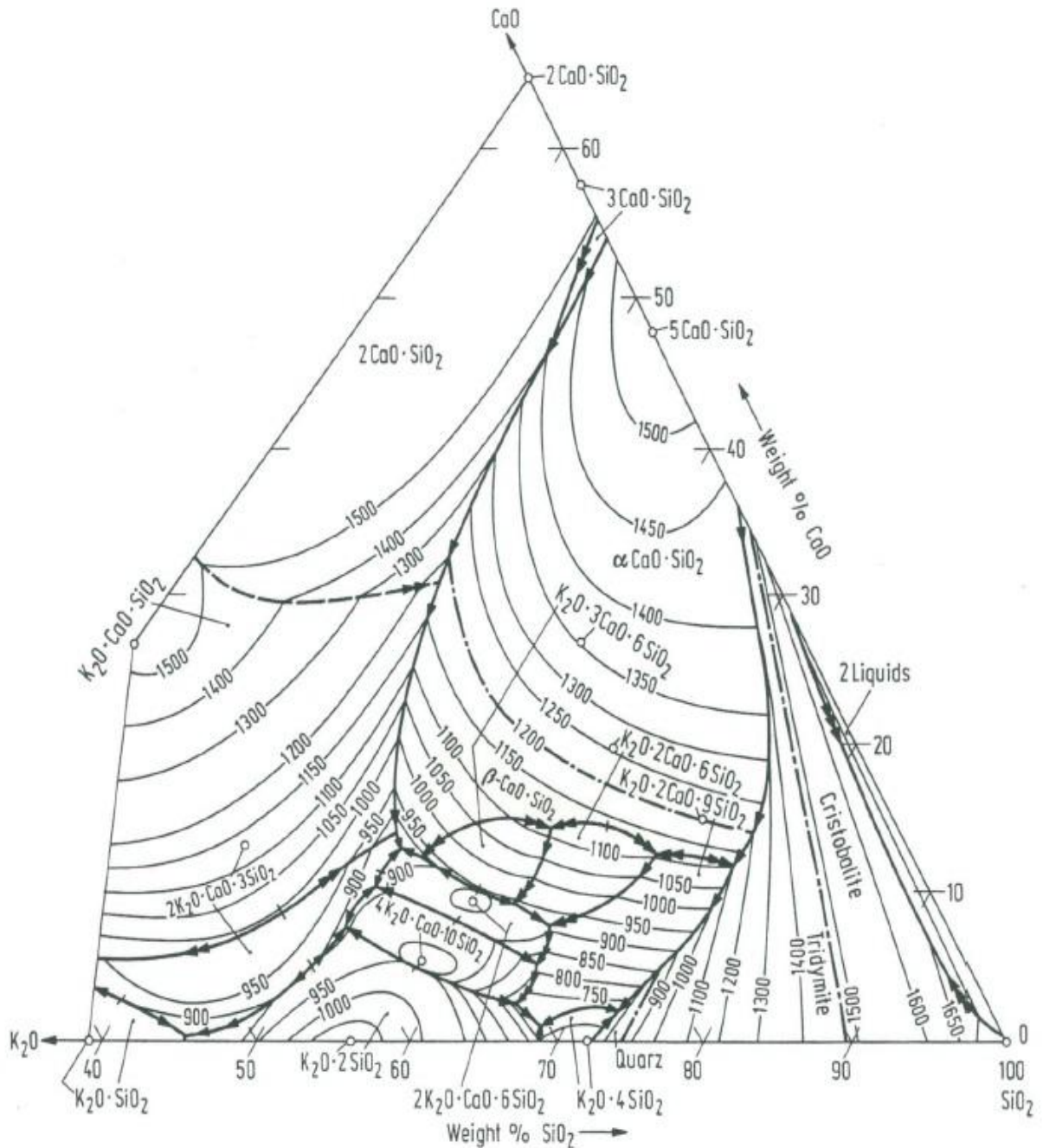


Figura 4.1. Diagrama de fases ternário CaO - SiO₂ - K₂O (temperatura em °C) (Slag Atlas, 2005)

A utilização de diagramas ternários é igualmente importante para ajudar a interpretar o comportamento das cinzas produzidas durante os ensaios de combustão, nomeadamente, para relacionar a presença de cinza fundida nos aglomerados do leito com o teor em Si, K e Ca (Ohman *et al.*, 2000).

4.6. Ferramentas de modelação termodinâmica

Na última década, a utilização de ferramentas baseadas no equilíbrio químico tem aumentado consideravelmente. Progressos ao nível dos estudos termodinâmicos e modelos de viscosidade dos sistemas de óxidos, assim como o desenvolvimento de métodos computacionais e a evolução ao nível do *software* e *hardware* dos computadores, tornou possível que atualmente se possa prever, com alguma exatidão, as fases de equilíbrio em sistemas complexos com vários componentes (Hanxu *et al.*, 2006).

Na área da termoquímica, um dos *software* mais utilizados é o FactsageTM, que é uma ferramenta de modelação capaz de efetuar uma vasta gama de cálculos de equilíbrio. Este *software* surgiu da combinação de dois modelos termoquímicos, nomeadamente, o FACT-Win e o Chemsage que efetuam os cálculos com base no conceito de minimização da energia livre de Gibbs. Sustentado no estado de equilíbrio químico, o FactsageTM fornece informação acerca do estado físico dos compostos formados, as suas proporções e composições, a atividade dos compostos químicos individuais e as propriedades termodinâmicas, para uma ampla gama de temperaturas e pressões (Bale *et al.*, 2002; Jak, 2002; Hanxu *et al.*, 2006; Zheng *et al.*, 2007; Poole *et al.*, 2008; Doshi *et al.*, 2009).

Esta ferramenta pode ser útil para prever a tendência para a ocorrência de *fouling*, através da estimativa da quantidade de condensados e da fração de compostos fundidos que se podem formar durante a conversão termoquímica de combustíveis. Por exemplo, no caso da combustão, à medida que os compostos gasosos formados arrefecem, parte deles pode depositar-se em zonas de transferência de calor por convecção dos sistemas de combustão (ex. topo da caldeira e nas condutas de gases), dando origem ao aparecimento de depósitos. Este *software* pode ser igualmente útil para prever a tendência para a ocorrência de *slagging* ou aglomeração do leito, nomeadamente através da formação de óxidos fundidos ou amolecidos na zona de calor, por radiação nos sistemas de combustão, em função da temperatura, pressão, composição química do combustível e atmosfera de combustão. No capítulo 6 é apresentado um modelo termodinâmico com o intuito de prever a ocorrência de *fouling* e *slagging* e/ou aglomeração do leito durante a realização da parte experimental do presente trabalho, e os resultados são apresentados e discutidos no capítulo 8.

4.6.1. Limitações

A aproximação entre os dados obtidos pelo FactsageTM e os resultados experimentais observados durante a combustão irá depender em parte dos dados de entrada e das bases de dados selecionadas. Para uma adequada utilização desta ferramenta é necessário efetuar algumas opções críticas e conhecer de forma detalhada o combustível (ou combustíveis) e o sistema de combustão para o qual se vai efetuar o estudo.

As várias limitações ou riscos associados às ferramentas de cálculo de equilíbrio químico estão mencionadas na literatura (Zevenhoven-Onderwater, 2001; Risnes *et al.*, 2003; Knudsen *et al.*, 2004^b; Wei *et al.*, 2005; Nutalapati *et al.*, 2007; Zheng *et al.*, 2007; Glazer, 2007; Poole *et al.*, 2008) e são descritas seguidamente:

i. Durante a combustão nem todos os reagentes atingem o equilíbrio ao mesmo tempo, além de que o equilíbrio químico depende do grau de mistura e tempo de residência de todos os reagentes. Se os cálculos incluírem a formação de compostos/fases termodinamicamente muito estáveis, mas que em termos cinéticos a sua formação não seja possível considerando a escala de tempo em que o processo de combustão efetivamente decorre, os resultados obtidos estarão inevitavelmente incorretos.

ii. As variações na composição do combustível e gradientes de temperatura que ocorrem inevitavelmente na combustão não são contempladas na simulação. Este efeito é especialmente relevante no caso da biomassa devido ao elevado teor de matérias voláteis.

iii. Apenas reações químicas são consideradas. No entanto, existem processos físicos, tais como a nucleação e aglomeração de partículas, bem como a adsorção de gases, que não são contemplados nos cálculos de equilíbrio químico.

iv. Alguns mecanismos de formação de depósitos são muito específicos e resultam de reações secundárias que não são previstas pelo *software*.

v. Se as bases de dados selecionadas não contemplarem todas as espécies possíveis tendo em consideração as condições em que decorre combustão, nomeadamente, pressão, temperatura e espécies de entrada, inevitavelmente o *software* irá fornecer dados incongruentes.

vi. Os problemas de elutriação de partículas frequentemente existentes no LF não são considerados. No entanto, a elutriação é frequentemente responsável pelo transporte de partículas de cinzas, o que significa que pode afetar a distribuição das partículas e consequentemente as reações que ocorrem.

4.6.2. Abordagens de modelação

Têm sido desenvolvidas várias abordagens com o intuito de superar algumas das limitações associadas à utilização de ferramentas de cálculo de equilíbrio químico. Tendo por base a estrutura inorgânica e a reatividade dos compostos presentes no combustível, desenvolveram-se modelos em que os elementos são agrupados de forma a permitir simular adequadamente as reações que ocorrem na fase gasosa e as reações gás-sólido.

Skrifvars *et al.* (1998^a e 1998^b) através da análise quantitativa das cinzas produzidas em laboratório e baseando-se em pressupostos relacionados com a estequiometria dos elementos e considerações termodinâmicas, assumiram a presença de alguns compostos na cinza. Assim, para os cálculos de equilíbrio químico foi assumido que todo o fósforo estava presente como fosfato de cálcio, todo o cloro como cloreto de potássio, o enxofre como sulfato de potássio ou sódio, e o potássio restante como óxido, todo o silício como óxido, e que os restantes elementos estavam igualmente presentes como óxidos. A composição das cinzas foi dividida em três grupos, cujo comportamento em termos de fusão era diferente, nomeadamente, alcalinos simples, silicatos e restantes elementos.

Dois anos mais tarde, Zevenhoven-Onderwater *et al.* (2000) recorreram à análise química fracionada para avaliar a associação química dos elementos presentes na matriz do combustível. A análise química fracionada permite separar os elementos constituintes do combustível numa fração reativa (sais iónicos ou ligados à matriz orgânica) e numa fração não reativa (minerais incluídos ou excluídos da matriz). Os autores assumiram que a primeira fração correspondia essencialmente aos elementos que durante a combustão iriam dar origem às cinzas de menor granulometria (cinzas volantes) e a segunda fração às cinzas de maior granulometria (cinzas do leito). O comportamento/interação das duas frações de cinzas com os gases de combustão foi modelado através de cálculos de equilíbrio químico (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2000; Zevenhoven-Onderwater, 2001; Zevenhoven *et al.*, 2003; Zevenhoven *et al.*, 2005).

Esta abordagem, ao separar os elementos em função da reatividade, permite minimizar uma das limitações associadas à utilização de ferramentas de cálculo de equilíbrio químico, i.e., durante a combustão nem todos os elementos atingem o equilíbrio químico ao mesmo tempo. Porém, apresenta a desvantagem de não considerar a interação entre ambas as frações, o que poderá inclusivamente implicar uma sobre estimativa da quantidade de depósitos formados em zonas de transferência de calor por convecção ou de arrefecimento dos gases. É também possível que

parte da fração reativa reaja com as partículas de cinza e areia do leito, e fique parcialmente retida nas cinzas do leito, não chegando portanto a sair desta zona (Frandsen *et al.*, 2007).

Nutalapati *et al.* (2007) e Plaza *et al.* (2009) utilizaram igualmente a análise química fracionada para distinguir a fração reativa da fração não reativa. No entanto, para suprimir a limitação previamente apresentada, assumiram que uma percentagem da fração não reativa reagia com a fração reativa. Esta abordagem foi sustentada em investigações laboratoriais de combustão de carvão e biomassa, que evidenciaram que os elementos alcalinos presentes nas cinzas, quando vaporizados a temperaturas elevadas, podiam interagir com a superfície das partículas de sílica não reativa. Verificou-se que devido à interação de ambas as frações ocorreria um aumento da formação de silicatos alcalinos, que fundem a baixas temperaturas e contribuem para a formação de *slagging* ou aglomerados na caldeira.

O modelo desenvolvido inicialmente por Nutalapati *et al.* (2007) assume que todas as partículas de cinza são esféricas e tem o mesmo diâmetro (10 μm), a espessura da camada reativa é de aproximadamente 0,3 μm , a proporção de partículas que reage é a mesma a todas as temperaturas, a temperatura da partícula é a mesma que a temperatura do gás e não existem diferenças entre minerais incluídos e excluídos. Nos cálculos de equilíbrio químico, em que uma percentagem de elementos não reativos foi considerada juntamente com a fração reativa, verificou-se uma maior retenção de potássio pelas cinzas do leito e, conseqüentemente, uma diminuição de potássio nos condensados (Nutalapati *et al.*, 2007).

Korbee *et al.* (2003) sugeriram uma técnica que consideraram ser mais robusta para prever a associação química dos elementos no combustível. Considerando o comportamento de extração a diferentes níveis de pH, identificaram as espécies químicas que estariam presentes na biomassa com maior probabilidade. Por exemplo, elementos cujo comportamento em termos de extração fosse o mesmo para todos os níveis de pH estariam provavelmente na biomassa sob a forma de sais ou iões livres, ou eventualmente sob a forma de compostos orgânicos dissolvidos. Elementos cuja extração ocorresse maioritariamente em condições de pH ácido, tais como o Ca, Mg, Al e Si, estariam incorporados na biomassa como minerais ou sólidos orgânicos. O comportamento das espécies químicas identificadas como prováveis e dos gases de combustão foi posteriormente avaliado por cálculos de equilíbrio químico (Korbee *et al.*, 2003; Doshi *et al.*, 2009).

Na literatura, o cálculo do equilíbrio químico surge ainda como uma ferramenta para avaliar de forma qualitativa os fenómenos de aglomeração, usando como dados de entrada os elementos

químicos presentes nas camadas que se formam em redor das partículas do leito e a atmosfera de combustão (Geyter *et al.*, 2007). Outra aplicação desta ferramenta consiste em prever a quantidade e composição dos compostos fundidos, e utilizar esta informação como dados de entrada num outro *software* para prever a viscosidade dos compostos fundidos (Miller *et al.*, 2007).

4.6.3. Interpretação dos dados de saída

Os dados de saída fornecidos pelo FactsageTM dependem diretamente das espécies químicas fornecidas e das condições de ensaio, nomeadamente, temperatura e pressão definidas, assim como das bases de dados selecionadas no *software*. O produto das reações pode incluir compostos gasosos, sólidos puros, líquidos puros e espécies em solução (ex. compostos fundidos e solução sólida).

No caso dos problemas relacionados com as cinzas, em termos de depósitos ou aglomerados, os dados de saída são essencialmente avaliados em termos de quantidade, estado físico e composição. Durante o arrefecimento dos gases de combustão, que ocorre naturalmente à medida que estes se afastam da zona de chama, verifica-se que há condensação de alguns compostos. A fração de compostos fundidos (normalmente sais fundidos) nos condensados poderá dar alguma indicação acerca da tendência para a formação de depósitos, por exemplo, nas condutas de gases ou zona superior do *freeboard*.

De acordo com a literatura (Backman *et al.*, 1987, citado por Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 1999), a formação de depósitos implica que as partículas de cinzas formadas por condensação contenham uma certa quantidade de compostos fundidos. Habitualmente, a fração de compostos fundidos a cada temperatura é representada por T_x , em que T é a temperatura (em °C) e o x a percentagem mássica do composto fundido relativamente ao total de condensados. Com base em dados experimentais realizados com licor negro, foi postulado que todas as cinzas que contivessem uma fração de compostos fundidos entre 15 % (T_{15}) e 70 % (T_{70}) teriam tendência para aderir às superfícies de troca de calor, contribuindo para o *fouling*. Salienta-se que os limites apresentados só são aplicáveis para sais alcalinos puros fundidos, e parcialmente aplicáveis a sais alcalino-terrosos fundidos, i.e., estes limites aplicam-se a sais iónicos simples, mas não se aplicam a depósitos contendo silício. No caso de depósitos contendo silício, a viscosidade dos compostos fundidos pode ser um critério de avaliação do grau de aderência.

Realça-se, contudo, que relativamente ao limite superior (T_{70}) existem opiniões contraditórias na literatura. Backman *et al.* (1987) citado por Zevenhoven-Onderwater *et al.* (1999) definiram que quando a fração fundida da cinza é superior a 70 %, a cinza flui ao longo das superfícies do reator sem causar *slagging* ou *fouling* adicional. No entanto, Plaza *et al.* (2009) consideraram que quando a fração fundida da cinza é superior a 70 %, as partículas amolecidas que contactem com a superfície interna do reator deixam de fluir ao longo da mesma, originando a formação de depósitos, o que o autor classificou como um *slagging* severo.

Devido à existência de temperaturas elevadas na zona de chama, os problemas relacionados com aglomeração e *slagging* habitualmente não estão associados à presença de sais fundidos, os quais volatilizam, mas sim com a presença de silicatos nas cinzas de leito. Quando o silício está disponível nas cinzas, especialmente como sílica amorfa proveniente da biomassa, é comum formarem-se compostos fundidos muito viscosos.

Capítulo 5

Métodos Experimentais

A parte experimental do presente trabalho teve essencialmente dois objetivos: por um lado estudar a formação de depósitos durante a mono-combustão de biomassa em LF e por outro avaliar as possíveis sinergias entre as cinzas, durante a co-combustão de biomassa com carvão.

Na realização do trabalho experimental foram utilizadas três biomassas distintas, nomeadamente, peletes de palha (PP), bagaço de azeitona (BA) e peletes de madeira (PM). De acordo com a EN 16961, as três biomassas utilizadas são classificadas como pertencendo a subgrupos diferentes, i.e., biomassa herbácea, biomassa frutícola e biomassa lenhosa, respetivamente.

A realização de ensaios de mono-combustão com diferentes tipos de biomassa, e portanto, com diferentes características físico-químicas, ajuda a interpretar as diferenças observadas no comportamento das diferentes cinzas durante a mono-combustão, assim como, a estabelecer correlações entre o comportamento das mesmas e a composição química da biomassa.

Para avaliar o efeito da substituição parcial de carvão por biomassa, diferentes proporções de biomassa foram consideradas, nomeadamente, 5 %, 15 % e 25 % (m/m). Foram utilizados dois carvões betuminosos provenientes da Europa e América do Sul, nomeadamente, um carvão polaco (CP) e um carvão colombiano (CC). Para uma melhor interpretação dos resultados, efetuaram-se igualmente ensaios de mono-combustão com ambos os carvões.

Uma vez que os ensaios foram realizados no âmbito do projeto europeu COPOWER, as biomassas utilizadas foram definidas de acordo com os objetivos do projeto. A escolha das biomassas teve por base dois critérios principais: por um lado, estudar biomassas com diferentes características físico-químicas, de modo a avaliar a sua influência na combustão, e, por outro lado, selecionar

biomassas provenientes de diferentes países. Assim, as PP foram provenientes da Suécia, o BA de Portugal e as PM da Alemanha.

Os carvões utilizados foram igualmente definidos no âmbito do projeto, sendo que também neste caso se procurou utilizar carvões com diferentes características físico-químicas, de forma a avaliar a sua influência na combustão. Salienta-se que ambos os carvões são utilizados nas duas centrais termoelétricas a carvão existentes em Portugal, designadamente, em Sines (EDP) e no Pego (KTEJO).

Os ensaios foram realizados nas instalações do INETI/LNEG, em dois reatores de leito fluidizado borbulhante à escala piloto. A Figura 5.1. ilustra uma vista panorâmica da instalação de LF, na qual se realizaram os ensaios de combustão e co-combustão de BA e PM.



Figura 5.1. Fotografia da instalação de leito fluidizado à escala piloto do LNEG

5.1. Combustíveis e material do leito

5.1.1. Caracterização físico-química dos combustíveis e material do leito

A caracterização físico-química dos combustíveis e do material do leito realizou-se nos laboratórios do LNEG.

Os procedimentos de ensaio realizados usualmente baseiam-se em métodos de ensaio normalizados, específicos para as matrizes estudadas (Baerenthalera *et al.*, 2006). Na Tabela 5.1 apresenta-se os métodos de ensaio utilizados na caracterização da biomassa, carvão e areia. De seguida faz-se um breve resumo dos equipamentos e procedimentos de ensaio utilizados.

Tabela 5.1. Identificação das normas de ensaio utilizadas durante a caracterização dos combustíveis e material de leito

Parâmetro	Método de Ensaio		
	Biomassa	Carvão	Areia
Humidade	EN 14774-3	ASTM D 3173	n.d.
Cinzas	EN 14775	ASTM D 3174	n.d.
Matérias Voláteis	EN 15148	ISO 562	n.d.
Carbono Fixo (cálculo)	ASTM D 3172	ASTM D 3172	n.d.
Poder calorífico	EN 14918	ASTM D 5865	n.d.
Fusibilidade das cinzas	CEN/TS 15370-1	ASTM D 1857	n.d.
Carbono, Hidrogénio, Azoto	EN 15104	ASTM D 5373	n.d.
Enxofre total	EN 15289	ASTM D 4239	n.d.
Cloro total	EN 15289	ASTM D 2361	n.d.
Fósforo total	ASTM D 2795	ASTM D 2795	n.d.
Alumínio, Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio, Ferro e Silício	ASTM D 3682	ASTM D 3682	ASTM 3682

n.d.: não determinado

A humidade das amostras foi determinada numa estufa Memmert, calibrada a 105 °C. As cinzas e matérias voláteis foram determinadas numa mufla Carbolite, calibrada a 500 °C e 750 °C. A

pesagem das amostras efetuou-se numa balança analítica da Mettler Toledo, cuja menor divisão da escala era 0,0001 g.

O poder calorífico foi determinado a volume constante num calorímetro isoperibólico da marca Parr. A queima da amostra, numa bomba calorimétrica imersa em água, provoca um aumento da temperatura da água. O poder calorífico da amostra é obtido multiplicando o aumento de temperatura observado pela capacidade calorífica do calorímetro (determinada pela queima de uma massa conhecida de ácido benzoico), depois de corrigidas as contribuições térmicas alheias à amostra.

A fusibilidade das cinzas foi determinada em atmosfera oxidante (ar/CO_2). O ensaio de fusibilidade foi efetuado com as cinzas ou mistura de cinzas, das amostras em estudo, produzidas a 750 °C (carvão) ou 550 °C (biomassa). Com recurso a um molde, construíram-se pirâmides com as cinzas, que foram depois colocadas sob placas cerâmicas. Posteriormente, as pirâmides foram submetidas a um aumento gradual de temperatura, num forno de fusibilidades da marca Carbolite. A calibração do forno de fusibilidades foi avaliada periodicamente com recurso a um material de referência, nomeadamente um fio de níquel. Na Figura 5.2 estão identificadas as várias etapas de deformação das pirâmides, assim como, a respetiva classificação.

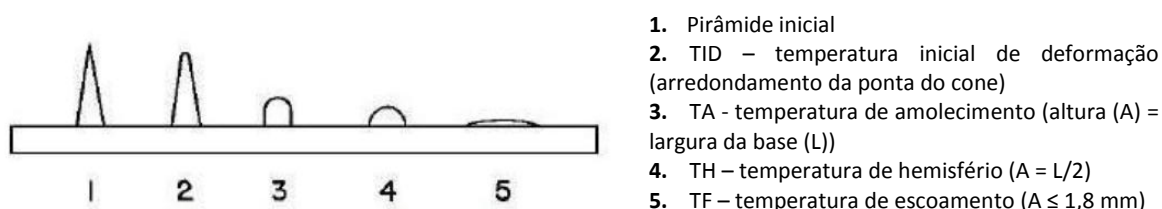


Figura 5.2. Identificação e classificação das várias etapas de deformação das pirâmides durante o ensaio de fusibilidade

O carbono, hidrogénio e azoto foram analisados em equipamento LECO CHN – 2000, após calibração analítica do equipamento com materiais de referência (MR) e/ou materiais de referência certificados (MRC). Na presença de um fluxo de O_2 , a amostra sofre combustão e o C, H e N são convertidos, respetivamente, a CO_2 , H_2O e NO_x . A deteção do CO_2 e H_2O é efetuada através de células de infravermelhos. O NO_x , após atravessar um catalisador é reduzido a N_2 e detetado numa célula de condutividade térmica.

O enxofre total foi analisado em equipamento LECO SC -144 DR, após calibração analítica com recurso a MR ou MRC. Na presença de um fluxo de O₂, as amostras sofrem combustão e o S é convertido em SO₂. A deteção de SO₂ é efetuada por uma célula de infravermelhos.

O cloro total foi analisado por eletroforese capilar (EC), num equipamento da marca Waters. A amostra foi colocada numa bomba calorimétrica e, após combustão da amostra, utilizou-se uma solução de KOH 0,2M para reter o Cl em meio aquoso. A quantificação do Cl efetuou-se com recurso a uma calibração analítica, preparada através de diluições sucessivas de uma solução padrão de Cl, da marca Merck, com uma concentração de 1000 mg/L.

O fósforo total foi analisado por espectrometria de absorção molecular (EAM), num equipamento da marca PERKIN ELMER. As cinzas das amostras em estudo, previamente calcinadas a 550 °C ou 750 °C, foram digeridas, a quente com H₂SO₄, HF e HNO₃, e a quantificação de P efetuou-se com recurso a uma calibração analítica. Na calibração analítica foi incluído um branco de reagentes e padrões de calibração, preparados a partir de diluições sucessivas de uma solução de trabalho com uma concentração 20 mg de P₂O₅/L. A solução de trabalho foi preparada no laboratório através da diluição de uma massa de 0,3835 g KH₂PO₄ em 1 L de água ultrapura (Millipore Mili-Q). Foi adicionado aos padrões de calibração e amostras em estudo um volume conhecido de uma solução de molídivanadato, que reagiu com o fósforo, dando origem ao ácido molídivanadofosfórico que apresenta uma cor amarela. A intensidade da cor amarela é proporcional à concentração de íões de fosfato nos padrões/amostras e foi quantificada por EAM, num comprimento de onda de 430 nm.

O alumínio, cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro e silício foram analisados por espectrometria de absorção atómica (EAA) por chama, num equipamento da UNICAM-M Series. As cinzas das amostras em estudo, previamente calcinadas a 550 °C ou 750 °C, foram fundidas em cadinhos de platina com tetraborato de lítio a uma temperatura de 1000 °C. Depois de arrefecer, a amostra fundida foi solubilizada com ácido nítrico (5 %). De modo a reduzir a ocorrência de interferências químicas durante a quantificação instrumental, foi adicionado lantânio a todas as amostras e padrões de calibração (exceto durante a quantificação de Si e Al). As condições de operação do EAA, nomeadamente o comprimento de onda e correção de fundo, foram as recomendadas pelo fabricante. Para o Si e Al foi utilizada uma chama de N₂O/C₂H₂, e, para os restantes elementos químicos, uma chama de ar/C₂H₂. O equipamento foi otimizado tendo em consideração a

sensibilidade instrumental do mesmo, tendo sido aceite variações de $\pm 20\%$ em relação ao valor indicado pelo fabricante. A calibração analítica foi efetuada com um branco de reagentes e padrões de calibração, preparados através de diluições sucessivas de uma solução padrão mista da Merck, com uma concentração de 1000 mg/L.

Todos os ensaios analíticos foram realizados em duplicado. A aceitação de duplicados, para a obtenção do valor médio, efetuou-se com base nos critérios de repetibilidade estabelecidos em norma de ensaio ou através da repetibilidade estimada no laboratório. A repetibilidade no laboratório foi avaliada com base em cartas de amplitudes de duplicados de amostra, analisadas ao longo do tempo. O desvio padrão da repetibilidade foi estimado tendo em consideração a relação existente entre a amplitude média de duplicados, (\bar{A}) , e o desvio padrão, (s) , i.e., $s = \bar{A}/1,128$. Sempre que um critério de aceitação de duplicados falhou, efetuou-se mais um ou dois ensaios sob a mesma amostra (consoante a disponibilidade da mesma), e o tratamento estatístico utilizado foi o recomendado na norma ISO 5725 – Parte 6.

Alguns dos equipamentos de medição utilizados, nomeadamente, o analisador automático de CHN, o analisador automático de SC, a eletroforese capilar (EC), o espectrómetro de absorção molecular (EAM) e o espectrómetro de absorção atómica (EAA), não fornecem uma medição direta do analito em estudo. Nestes casos, foi necessário efetuar uma calibração analítica, com recurso a MR ou MRC. Independentemente de calibração analítica ser diária (EC, EAM e EAA) ou periódica (analisador de CHN e SC), a validade da mesma, aquando da análise das amostras em estudo, foi avaliada com recurso a padrões de controlo. Como critério de aceitação (δ) das curvas de calibração aceitou-se um desvio máximo de 10 % em relação ao valor de referência para a EC, EAM e EAA, e 5 % para os analisadores automáticos (junto ao limite de quantificação aceitou-se igualmente os 10 %). Em paralelo com as amostras efetuaram-se ensaios em branco, de modo a identificar a presença de contaminantes.

5.1.1.1. Estimativa da incerteza associada aos métodos de ensaio quantitativos

De forma a fornecer uma confiança acrescida aos resultados determinados pelos métodos de ensaio indicados na Tabela 5.1, estimou-se a incerteza expandida associada às mensurandas, com um nível de confiança de aproximadamente 95 %.

A incerteza foi estimada para as diferentes matrizes, i.e., biomassa, carvão e areia, com base em dados de controlo da qualidade internos e externos. A avaliação da precisão (ou fidelidade) e da justeza da medição (ou veracidade), desde a toma da amostra de ensaio até à obtenção do resultado final, permite estimar a incerteza da medição.

A repetibilidade foi estimada através de cartas de amplitudes de duplicados de amostra, elaboradas para as diferentes matrizes de acordo com a norma ISO 8258. A análise de duplicados de amostra implica que a subamostragem se realize em duplicado, e deste modo é possível avaliar a heterogeneidade das mesmas. Tendo em consideração o histórico da balança, em termos de precisão, assumiu-se que, no caso de determinações gravimétricas, como por exemplo a determinação da massa de cinzas, os valores de repetibilidade e a precisão intermédia não diferem significativamente. No caso dos métodos de ensaio instrumentais, a diferença entre a precisão intermédia e a repetibilidade foi compensada com recurso a um critério de aceitação instrumental (δ), ou seja, em simultâneo com as amostras foi analisado um padrão de controlo independente, e a dispersão obtida aquando da sua análise foi considerada na avaliação da componente precisão. O critério de aceitação instrumental (δ) permite avaliar a estabilidade do equipamento e é independente da matriz da amostra, enquanto que a carta de amplitudes permite avaliar a variabilidade relacionada com a heterogeneidade das matrizes. Dependendo das características das amostras e da estabilidade do equipamento, a contribuição relativa das diferentes componentes de precisão pode variar, e portanto, ambos os fatores de variabilidade devem ser avaliados, especialmente no caso de amostras ambientais sólidas, onde a heterogeneidade pode contribuir significativamente para a precisão.

A componente justeza da medição foi estimada, sempre que possível, com base em resultados de ensaios de comparação interlaboratorial, nomeadamente, ensaios de aptidão. O laboratório participa em dois ensaios de aptidão por ano, o CANSPEXTM e o BIMEP. No CANSPEXTM são analisadas amostras de carvão e cinzas de carvão, sendo que, uma amostra de cada tipo de matriz é analisada quatro vezes por ano. No BIMEP a matriz analisada é biomassa de diversas origens e, por cada trimestre, são analisadas quatro amostras distintas.

Na maioria dos casos, a justeza da medição foi avaliada com base na dispersão das recuperações analíticas (razão entre o valor observado no laboratório e o valor de referência) das amostras provenientes dos ensaios de aptidão. A incerteza associada ao valor de referência foi considerada na estimativa da incerteza associada à componente justeza da medição. Para mensurandas em que não foi possível avaliar a justeza da medição com base nos dados dos ensaios de aptidão,

optou-se por utilizar um material de referência certificado (MRC) ou efetuar a fortificação das amostras, de modo a avaliar a recuperação do analito na matriz (Teixeira *et al.*, 2012^b).

A significância da componente justeza da medição foi estimada com recurso a um teste estatístico, nomeadamente, $t = |1 - \bar{R}|/u(\bar{R})$, onde \bar{R} é a média das recuperações analíticas, e $u(\bar{R})$ é a incerteza associada. A utilização deste teste estatístico encontra-se sugerida no Guia da Eurachem/CITAC (Eurachem, 2000) e permite avaliar, usualmente com um nível de confiança de aproximadamente 95 %, se as recuperações analíticas diferentes de 100 % se devem a erros sistemáticos ou se estão incluídas na incerteza da recuperação analítica.

A presente abordagem de estimativa da incerteza tem a vantagem de se basear na precisão intermédia do laboratório e de incluir a heterogeneidade das amostras analisadas em rotina. Além disso, porque na maioria dos casos se utilizam amostras provenientes de ensaios de aptidão para avaliar a justeza da medição, as diferenças que por vezes existem entre a matriz dos MRC e as amostras analisadas em rotina, estarão provavelmente incluídas nas recuperações analíticas. Em Teixeira *et al.* (2012^b), a abordagem utilizada na estimativa da incerteza dos métodos de ensaio é apresentada de forma detalhada para o K.

5.1.2. Análise química fracionada do combustível

O método de análise química fracionada utilizado baseou-se em estudos efetuados por Zevenhoven-Onderwater *et al.* (2001) e consiste na utilização consecutiva de três solventes, com diferentes capacidades de solubilização dos constituintes dos combustíveis, i.e., água (H₂O), acetato de amónio (NH₄Ac) com uma concentração de 1 M, e ácido clorídrico (HCl), com uma concentração de 1 M.

Numa primeira etapa, para garantir que todo o combustível estava adequadamente embebido no solvente, usou-se 400 mL de H₂O ultrapura (Millipore Milli-Q) para lixiviar 20 g de amostra (20 mL/g). Utilizaram-se recipientes de polipropileno, com uma capacidade de 500 mL, que foram imersos num banho termoestatizado com agitação, para garantir uma temperatura homogénea de 25 °C, durante 24 h.

Após este período, filtrou-se a solução com um filtro de acetato de celulose, com uma porosidade de 0,45 µm. A massa de combustível retida no filtro foi colocada novamente no recipiente de

polipropileno, com 400 mL de NH_4Ac 1M e imersa por mais 24 h, no banho termoestatizado com agitação, a 25 °C.

A terceira e quarta etapa foram efetuadas com HCl. Na terceira etapa, a massa de combustível retida no filtro foi colocada no recipiente de polipropileno com 300 mL de HCl 1 M e imersa no banho termostatizado com agitação, a uma temperatura de 70 °C, durante 20 h. Após este período, a suspensão foi filtrada e o sólido retido no filtro colocado novamente em contacto com 300 mL de HCl 1 M, durante 3 h, num banho de ultrassons, a uma temperatura de 70 °C.

No caso das biomassas, a filtração das amostras entre as diferentes etapas, com recurso a vácuo, revelou-se uma tarefa complicada, devido ao elevado teor de matéria coloidal. Por isso, as filtrações foram sempre precedidas de uma centrifugação da suspensão. A centrifugação foi efetuada durante 20 minutos numa centrífuga Sigma 6-10 da Bioblock.

Entre etapas, o sólido retido no filtro foi lavado três vezes com 20 mL de água ultrapura (Millipore Milli-Q). A solução de lavagem foi adicionada à solução filtrada e analisada. Para evitar perdas de amostra entre etapas, os filtros de acetato de celulose utilizados eram também colocados no recipiente de polipropileno, juntamente com a amostra. A Figura 5.3 ilustra as várias etapas do procedimento de análise química fracionada.

De acordo com o controlo da qualidade interno do laboratório, os ensaios foram efetuados em duplicado e efetuou-se sempre a análise de um branco de reagentes, incluindo os filtros de acetato de celulose.

A estimativa da incerteza da medição foi efetuada de acordo com o descrito no ponto 5.1.1. Os elementos analisados por espectrometria de absorção atómica foram o Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si. Os aniões Cl^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} lixiviados com água ultrapura (Millipore Milli-Q) foram analisados por eletroforese capilar. A presença de aniões nas restantes frações líquidas da análise química fracionada não foi avaliada, porque o procedimento analítico não era adequado ao método de quantificação.

A quantificação dos elementos em estudo no sólido residual foi estimada pela diferença entre o teor total presente na amostra e a quantidade lixiviada pelos três solventes (Zevenhoven *et al.*, 2005).

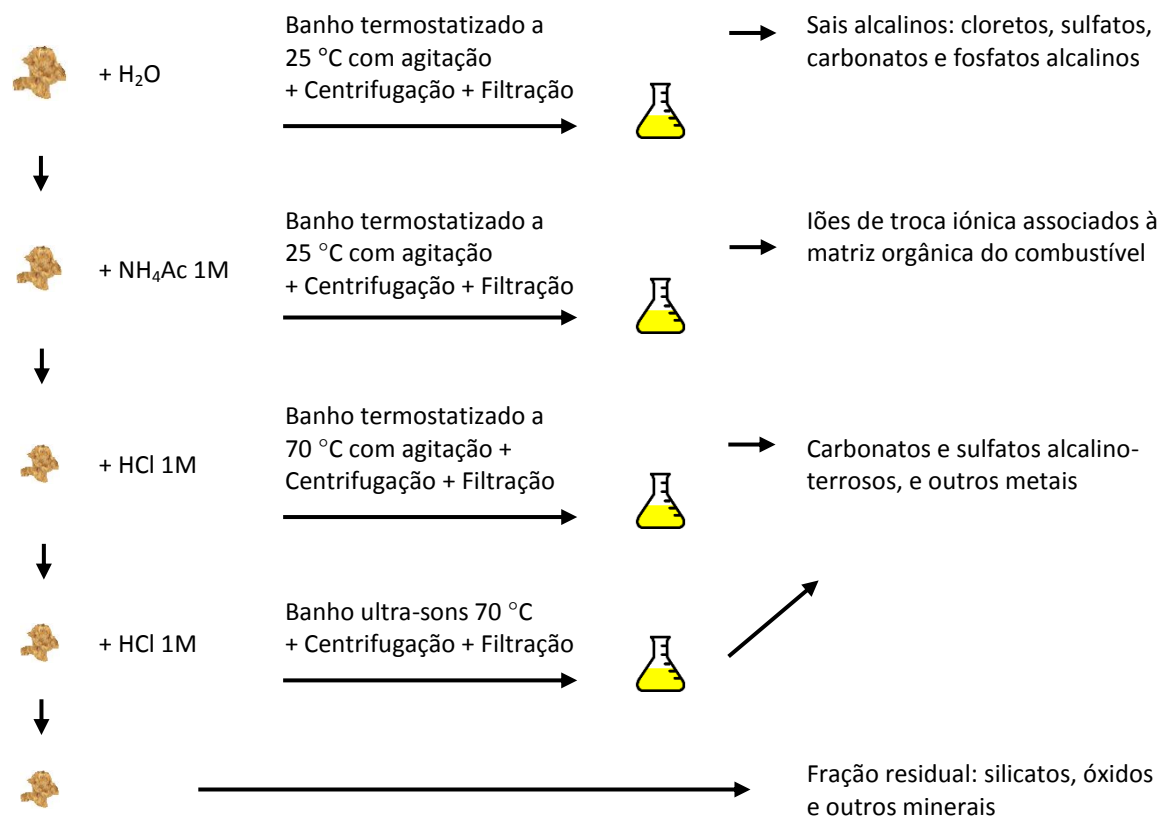


Figura 5.3. Esquema das etapas associadas ao procedimento de análise química fracionada

5.1.3. Análise mineralógica de cinzas de biomassa produzidas em mufla

As espécies minerais, presentes nas cinzas de biomassa produzidas em mufla a $550\text{ }^\circ\text{C}$ foram identificadas num difractómetro RIGAKU D/MAX IIC, com goniómetro vertical e fonte de cobre $K\alpha$, com um comprimento de onda de $1,54\text{ nm}$, operado com uma voltagem de 45 kV e uma intensidade de corrente de 20 mA . Foi utilizado um monocromador de grafite e velocidades de varrimento de 2θ de $1,0\text{ }^\circ/\text{min}$ entre 5 e 105 ° , e com um passo de $0,01\text{ }^\circ$.

A identificação qualitativa das espécies minerais presentes nos difratogramas baseou-se na presença dos picos principais, e realizou-se com recurso à base de dados de difração Jade, tendo em consideração a composição química das amostras.

A análise mineralógica efetuou-se sobre as cinzas de biomassa produzidas em mufla ($550\text{ }^\circ\text{C}$), de modo a reduzir as interferências devido à presença da matéria orgânica e de areia proveniente do material do leito, bem como, permitir concentrar as espécies minerais presentes na matriz, para uma melhor identificação das mesmas. O equipamento utilizado apenas permite identificar compostos com estrutura cristalina, sendo que, os compostos amorfos não são identificados. O

limite de quantificação do difractómetro utilizado é de cerca de 4 % (m/m), o que significa que apenas as espécies maioritárias cristalinas são identificadas.

5.2. Ensaios de combustão e co-combustão

Os ensaios de mono-combustão das três biomassas e dos dois carvões, assim como os ensaios de co-combustão com 5, 15 e 25 % de biomassa (m/m) realizaram-se numa instalação de leito fluidizado borbulhante à escala piloto. No caso dos ensaios de co-combustão, a substituição de carvão por biomassa foi limitada a um máximo de 25 % (m/m), de modo a simular uma situação realista de substituição de carvão por biomassa, numa instalação de combustão previamente concebida para carvão, sem que fosse necessário alterar o projeto da mesma.

Dada a complexidade associada à realização dos ensaios de combustão e co-combustão no LF à escala piloto, os ensaios tiveram a colaboração de várias pessoas, que trabalharam em equipa, na preparação dos combustíveis e da instalação antes da realização dos ensaios, na monitorização das emissões gasosas, assim como no acompanhamento do próprio ensaio.

5.2.1. Descrição da instalação experimental

Os ensaios efetuados com PP e CP realizaram-se na primeira instalação de LF do INETI/LNEG com uma área transversal de 0,09 m² e uma altura de 5 m. Os ensaios com BA, PM e CC realizaram-se numa segunda instalação de LF, com uma área transversal de 0,12 m² e 6 m de altura. Ambas as instalações de LF eram constituídas por aço refratário, com isolamento térmico de fibra cerâmica.

Nas instalações de LF utilizadas podem distinguir-se três zonas principais, o sistema de alimentação, o corpo do reator e dois ciclones. Na Figura 5.4 é apresentado um esquema geral da instalação de LF atualmente existente no LNEG.

O sistema de alimentação é constituído por um silo com capacidade aproximada de 250 dm³, que contém um parafuso sem-fim que auxilia a entrada de combustível na zona de leito do reator. O parafuso sem-fim é controlado eletronicamente, e o caudal de entrada é definido em função do tipo de combustível.

O corpo do reator divide-se em duas zonas: zona de leito (na qual é efetuada a alimentação do combustível) e a zona do *freeboard* (onde ocorre a combustão dos voláteis). A entrada de ar

primário ocorre no sentido ascendente, através das placas de distribuição de ar situadas na zona inferior do reator, o que permite a fluidização do material do leito, aumentando assim o contacto entre as partículas. A entrada de ar secundário ocorre acima do sistema de alimentação de combustível, de modo, a auxiliar a combustão dos voláteis que ocorre na zona do *freeboard*.

Após atravessar a zona do *freeboard*, os gases de combustão saem pelo topo do reator e passam em dois ciclones em série. Os gases de combustão arrastam partículas, sendo que, as de maior dimensão (aproximadamente entre 5,8 a 564 μm) são retidas no 1º ciclone, e as partículas de menor dimensão (aproximadamente entre 1,2 a 118 μm) são retidas no 2º ciclone. As partículas separadas do fluxo de gases são acumuladas em silos acoplados aos ciclones, sendo recolhidas no final dos ensaios.

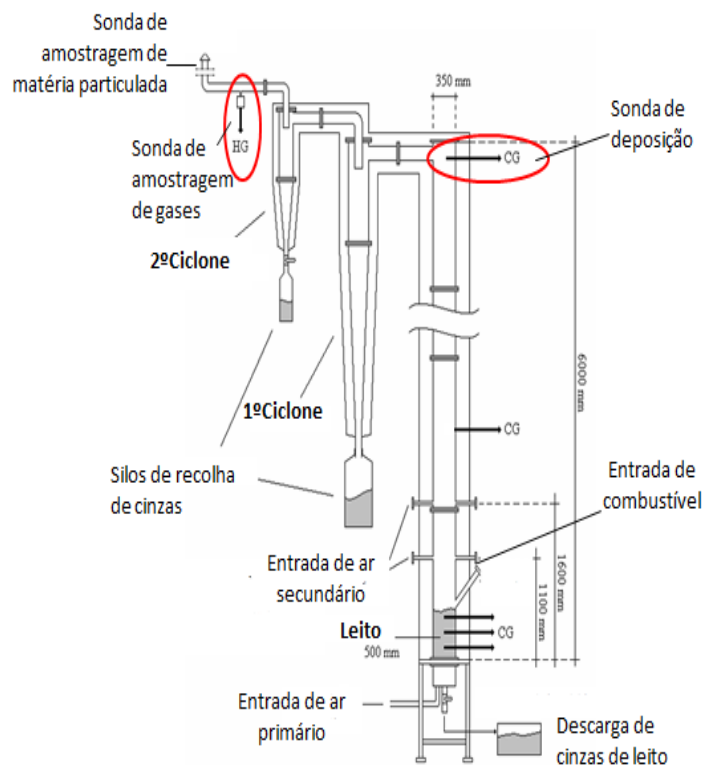


Figura 5.4. Esquema geral da instalação de LF existente atualmente no LNEG (Lopes *et al.*, 2009)

5.2.2. Condições de operação do LF nos ensaios de combustão e co-combustão

Os carvões utilizados foram triturados e peneirados, sendo que apenas a fração entre 0,25 mm e 8 mm foi utilizada nos ensaios de combustão. As PP e PM foram utilizadas diretamente na forma

de peletes, com um diâmetro de 7 mm e um comprimento máximo de 40 mm. O BA utilizado já tinha sido previamente triturado e apresentava uma granulometria inferior a 10 mm. Na Figura 5.5 apresenta-se uma imagem das biomassas utilizadas.

Nos ensaios de co-combustão efetuados com as misturas binárias, os combustíveis antes de serem inseridos no silo de alimentação foram previamente misturados. A alimentação dos combustíveis no reator foi efetuada por gravidade, a partir do nível de topo da zona de leito. A massa de combustível consumida em cada ensaio foi calculada pela diferença entre a massa inicial de combustível existente no silo do alimentador (por vezes durante o ensaio era necessário encher novamente o silo) e a massa final remanescente no silo no fim do ensaio.



Peletes de Palha

Bagaço de Azeitona

Peletes de Madeira

Figura 5.5. Imagem das biomassas utilizadas nos ensaios de combustão

O ar de combustão dividiu-se entre o ar de fluidização primário e ar secundário. O ar secundário foi introduzido na zona do *freeboard*, com o objetivo de permitir a combustão completa das matérias voláteis e controlar a formação de NO_x .

O material do leito utilizado foi areia de sílica (areia SP 45), com um diâmetro médio de 0,37 mm. Após os ensaios, a areia foi recolhida juntamente com as cinzas do leito e, em cada ensaio, um novo lote de areia foi introduzido no reator.

A duração dos ensaios variou entre 3 a 8 h, consoante a estabilidade das condições de combustão e quantidade de ensaios de amostragem. Durante o decorrer dos ensaios, procurou-se garantir que a temperatura do leito se mantivesse homogénea. Como critério de homogeneidade da temperatura da zona do leito, definiu-se que a diferença entre dois termopares, localizados na zona do leito, não deveria ser superior a 10 °C. A observação de gradientes de temperatura superiores a 10 °C significava que a fluidização não estava a decorrer em boas condições e,

provavelmente estava a ocorrer algum tipo de segregação/agregação de partículas. Em simultâneo, variações de pressão em diferentes locais da instalação eram igualmente avaliadas.

Para simular a composição mineralógica e diferenças na quantidade de partículas passíveis de se depositarem em superfícies de transferência de calor, foi introduzida uma sonda de deposição, arrefecida com água, na zona superior do *freeboard*. Nesta zona, para os ensaios efetuados, a temperatura dos gases de combustão variou entre os 604 e 766 °C (Tabela 5.2), o que significa que a condensação dos compostos, habitualmente, relacionados com fenómenos de *fouling* (ex. o KCl condensa abaixo dos 700 °C) já se tinha iniciado. Contudo, parte dos compostos condensados, a temperaturas mais elevadas, deverão ser transportados pelo fluxo de gases e podem ficar retidos na sonda devido ao impacto por inércia. A identificação das espécies minerais, presentes nas partículas recolhidas na sonda, contribuiu para uma avaliação qualitativa dos fenómenos de *fouling*, além de que permitiu correlacionar a composição do combustível com a composição das partículas recolhidas na sonda. A sonda de deposição introduzida no reator tinha uma forma cilíndrica, um comprimento de 0,30 m e um diâmetro de 0,02 m. Na Figura 5.6 está ilustrada uma imagem da sonda introduzida no topo do reator.



Figura 5.6. Imagem da sonda de deposição introduzida no topo do LF do LNEG

As condições experimentais dos 14 ensaios de combustão e co-combustão, efetuados no LF à escala piloto, apresentam-se na Tabela 5.2. Nas Figuras 5.7 a 5.9 estão ilustrados os perfis de temperatura médios observados durante os ensaios de combustão e co-combustão realizados. O controlo de temperatura foi efetuado com termopares do tipo K. Na primeira instalação foram utilizados 7 termopares, sendo que 2 estavam localizados na zona do leito e os restantes na zona do *freeboard*. Na segunda instalação o controlo de temperatura foi efetuado em 10 pontos, 3 termopares estavam localizados na zona do leito e os restantes na zona do *freeboard*.

Salienta-se que a otimização experimental das condições de combustão no LF à escala piloto, já foram alvo de estudos realizados no passado (Lopes, 2002; Abelha, 2004), sendo que, no contexto atual é dada especial ênfase à caracterização do fluxo de cinzas.

Tabela 5.2. Condições experimentais durante os ensaios realizados no LF à escala piloto

Identificação do ensaio	100 CP	100 CC	5 PP	15 PP	25 PP	100 PP	5 BA	15 BA	25 BA	100 BA	5 PM	15 PM	25 PM	100 PM
Caudal de combustível (kg/h)	9,6	11,4	9,8	10,4	10,6	15,7	12,4	12,9	13,9	20,3	12,4	13,4	13,8	18,3
Energia fornecida (MJ/h)	266	280	265	269	260	233	318	321	334	353	300	313	313	316
Temperatura do leito (°C)	818	850	813	813	769	701	845	840	831	766	843	842	841	831
Temperatura máxima no <i>freeboard</i> (°C)	819	865	835	839	862	960	867	867	878	974	874	871	900	968
Temperatura no topo do <i>freeboard</i> (°C)	622	662	630	644	643	728	604	663	682	760	653	658	726	766
Velocidade do gás no leito (m/s)	1,1	0,7	1,0	1,0	0,9	0,7	0,8	0,8	0,8	1,0	0,7	0,7	0,7	0,8
Velocidade do gás no <i>freeboard</i> (m/s)	1,3	0,9	1,2	1,3	1,2	1,1	1,0	1,0	1,1	1,4	1,0	1,0	1,0	1,2
Excesso de ar (%)	35	36	31	36	31	52	40	35	35	45	37	36	36	38
Ar secundário (%)	18	23	20	21	23	35	25	25	25	25	25	28	30	33
Altura do leito (m)	0,17	0,50	0,17	0,18	0,17	0,16	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

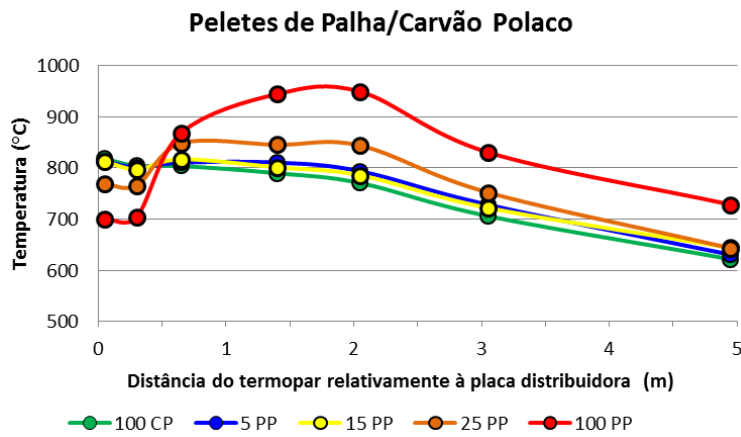


Figura 5.7. Perfil de temperaturas dos ensaios de combustão e co-combustão realizados com PP/CP

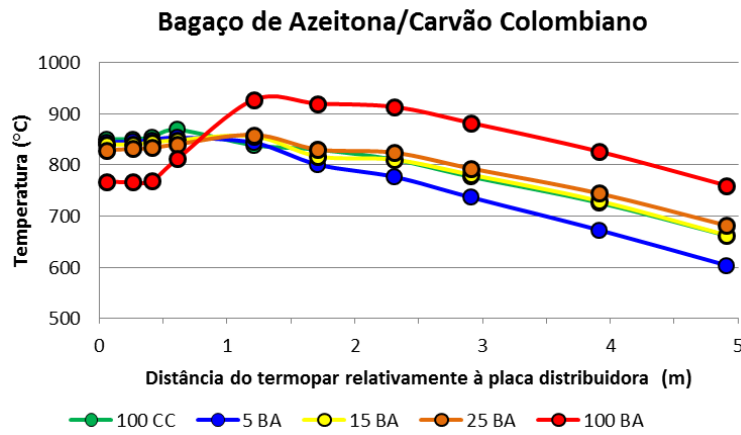


Figura 5.8. Perfil de temperaturas dos ensaios de combustão e co-combustão realizados com BA/CC

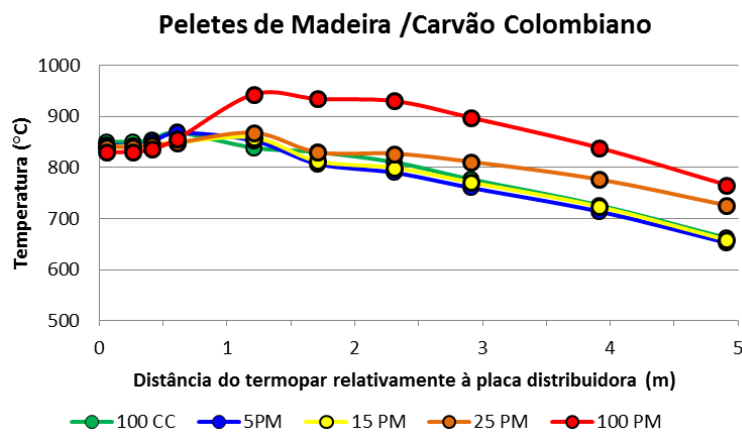


Figura 5.9. Perfil de temperaturas dos ensaios de combustão e co-combustão realizados com PM/CC

5.3. Cinzas produzidas no leito fluidizado

No LF do LNEG produzem-se quatro fluxos de saída de cinzas, as cinzas de leito (CL) constituídas por cinzas de combustível e areia, cinzas de 1º ciclone (1Cic), cinzas de 2ºciclone (2Cic) e matéria particulada (MP). As massas totais das CL, 1Cic e 2Cic foram recolhidas no fim de cada ensaio, enquanto que a massa total de MP foi estimada por amostragem (efetuada durante cerca de 1 hora).

5.3.1. Caracterização físico-química das cinzas produzidas em LF

A amostragem das emissões de MP foi efetuada pela equipa de monitorização de efluentes gasosos do INETI/LNEG, de acordo com o Método 29 da US EPA. A amostragem foi efetuada com um equipamento composto por uma sonda de amostragem isocinética e uma unidade de filtração, aquecidas a cerca de 120 °C, um conjunto de frascos borbulhadores arrefecidos em banho de gelo, e uma unidade de sucção e controlo. A sonda possui um termopar e um sistema de *pitot* tipo S que foram inseridos na chaminé, para medição da temperatura e da velocidade de escoamento do efluente durante as amostragens. A MP foi recolhida em filtros de fibra de vidro de 11 cm de diâmetro da Whatman 954-AH e a massa de MP foi determinada por gravimetria, após desidratação em exsiccador por 24 h.

Foi também efetuada a caracterização granulométrica da MP transportada com o efluente gasoso. A caracterização granulométrica da MP foi efetuada com um classificador por impacto em cascata (Mark III Particle Sizing Stack Sampler - Anderson). O classificador foi inserido na chaminé e ligado ao sistema de amostragem isocinético de colheita de MP. O sistema separa as partículas transportadas com o efluente gasoso em 9 níveis, de acordo com o diâmetro aerodinâmico, entre cerca de 0,3 µm e superior a 10 µm. Os diâmetros D50 (diâmetros médios) de cada nível foram determinados com recurso às cartas de calibração do equipamento. Usaram-se filtros de fibra de vidro apropriados, colocados sobre as placas de separação (em aço) do dispositivo de separação, tendo sido efetuado o doseamento gravimétrico da massa de partículas colhidas, após secagem em exsiccador. A análise granulométrica das cinzas de ciclone realizou-se com recurso a um equipamento de difração laser da marca Malvern.

A quantificação de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si nos quatro fluxos de cinza foi efetuada por EAA. Nas CL, 1Cic e 2Cic, a digestão das amostras foi efetuada de acordo com o método ASTM D 3682.

Devido à presença de inqueimados nas cinzas dos ciclones, a análise destas foi precedida de calcinação a 750 °C.

No caso da MP, uma vez que as partículas ficaram retidas num filtro de fibra de vidro, não foi possível separar as partículas do filtro. Assim, a digestão da amostra implicou igualmente a digestão do filtro. A digestão das amostras de MP nos filtros foi efetuada num forno micro-ondas da marca CEM, de acordo com a norma EN 13656.

O fósforo total nas cinzas foi analisado por EAM, tal como descrito no ponto 5.1. No entanto, devido ao elevado número de amostras a analisar, e de modo a evitar a utilização e volatilização de grandes quantidades de HF (muito nocivo para a saúde), optou-se por utilizar o método de digestão por micro-ondas em vaso fechado. A adequabilidade da digestão das amostras de acordo com a norma EN 13656 e posterior quantificação de P por EAM foi avaliada com base em ensaios de fortificação e no desempenho da participação em ensaios interlaboratoriais.

O teor de enxofre foi quantificado nas CL, 1Cic e 2Cic através do analisador LECO 144-DR, tal como descrito no ponto 5.1. Por se tratarem de cinzas, em alguns casos foi adicionado um acelerador de combustão de forma a garantir a libertação do S das amostras.

5.3.2. *Análise mineralógica e morfológica das cinzas e aglomerados*

As espécies minerais, presentes nas CL, 1Cic, 2Cic e nas partículas recolhidas na sonda de deposição dos ensaios efetuados apenas com biomassa, foram identificadas num difractor RIGAKU D/MAX IIC, nas condições descritas no ponto 5.1.3.

Quando se observou algum tipo de sinterização e/ou aglomeração das CL, estas foram analisadas por microscopia eletrónica de varrimento – espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EED). As amostras foram montadas numa resina epóxi, com um período de endurecimento de 24 h. A superfície transversal das resinas foi polida sequencialmente até uma rugosidade de 1 µm, permitindo observar planos transversais internos.

Algumas cinzas de ciclone e partículas recolhidas na sonda de deposição foram igualmente analisadas por MEV-EED, sendo que neste caso, foi apenas possível analisar a superfície externa das partículas.

A análise foi efetuada num microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução, Philips XL 30 FEG/EDAX NX. As amostras foram cobertas com uma fina película de ouro num “lançador” de iões JLC 1100, de modo a obter-se a condutividade necessária à observação por MEV. O *software* do equipamento permitiu obter informação semi-quantitativa acerca dos elementos presentes na amostra por EED, assim como efetuar o mapeamento, i.e., a distribuição espacial dos mesmos.

5.4. Estudo do comportamento das cinzas e elementos inorgânicos no LF

5.4.1. Balanços de massa de cinzas e de massa de elementos inorgânicos

Para que o estudo do comportamento dos elementos inorgânicos presentes nas cinzas, durante a conversão térmica, fosse consistente, foi necessário efetuar-se balanços de massa de cinzas e de elementos inorgânicos em estudo. Deste modo, foi possível garantir-se que cada fluxo de cinzas foi corretamente identificado e que a massa dos fluxos de saída correspondeu à massa dos fluxos de entrada, identificando possíveis perdas ou contaminações.

Nos sistemas de LF o estabelecimento de balanços de massa é complexo. À medida que a escala aumenta torna-se mais difícil garantir que a recuperação quantitativa de todos os fluxos de cinza é conseguida. Esta dificuldade deve-se ao facto de algumas cinzas poderem ficar retidas em zonas inacessíveis do reator, ou por ocorrerem contaminações cruzadas, especialmente quando são efetuados ensaios com diferentes combustíveis na mesma instalação.

Para o cálculo de cada um dos balanços de massa de cinzas, considerou-se a massa de entrada de cinzas de combustível e a massa total de saída proveniente dos quatro fluxos de cinza (após calcinação das cinzas, de forma a corrigir as diferenças de massa devido à presença de material inqueimado, especialmente evidente nos ensaios com carvão). Uma vez que o LF utiliza areia como meio fluidizante, que é recolhida juntamente com as cinzas de combustível retidas no leito, a massa de entrada de areia no reator foi considerada nos cálculos dos balanços de massa.

A recuperação das cinzas, R_{Cinza} , foi estimada de acordo com a equação 5.1.:

$$R_{Cinza} = \frac{(m_{Saída_CL} \cdot w_{Cz_CL}) + (m_{Saída_1Cic} \cdot w_{Cz_1Cic}) + (m_{Saída_2Cic} \cdot w_{Cz_2Cic}) + (m_{Saída_MP} \cdot w_{Cz_MP})}{(m_{Entrada_Comb.} \cdot w_{Cz_Comb}) + (m_{Entrada_Areia})}$$

Eq. 5.1.

Onde a $m_{\text{Saída}_{XYZ}}$ é a massa de saída de cada fluxo de cinzas (em kg), onde $XYZ = \text{CL}, 1\text{Cic}, 2\text{Cic}$ e MP , $w_{\text{Cz}_{XYZ}}$ é a fração mássica de cinzas, em % (m/m), de cada fluxo após calcinação, $m_{\text{Entrada}_{\text{Comb}}}$ é a massa de entrada de combustível (em kg) no LF, $w_{\text{Cz}_{\text{Comb}}}$ é a fração mássica de cinza, em % (m/m), de combustível e $m_{\text{Entrada}_{\text{Areia}}}$ é a massa de entrada (em kg) de areia no LF.

A recuperação dos elementos inorgânicos, R_{EI} , no sistema de LF implicou a determinação da fração mássica, em % (m/m), de cada elemento inorgânico nas cinzas do combustível, $w_{\text{EI}_{\text{Cz}_{\text{Comb}}}}$, na areia, $w_{\text{EI}_{\text{Areia}}}$ e em cada fluxo de saída de cinzas, $w_{\text{EI}_{\text{Cz}_{XYZ}}}$. A recuperação dos elementos inorgânicos, R_{EI} , foi estimada de acordo com a equação 5.2:

$$R_{\text{EI}} = \frac{(m_{\text{Saída}_{\text{CL}}} \cdot w_{\text{Cz}_{\text{CL}}} \cdot w_{\text{EI}_{\text{Cz}_{\text{CL}}}}) + (m_{\text{Saída}_{1\text{Cic}}} \cdot w_{\text{Cz}_{1\text{Cic}}} \cdot w_{\text{EI}_{\text{Cz}_{1\text{Cic}}}}) + (m_{\text{Saída}_{2\text{Cic}}} \cdot w_{\text{Cz}_{2\text{Cic}}} \cdot w_{\text{EI}_{\text{Cz}_{2\text{Cic}}}}) + (m_{\text{Saída}_{\text{MP}}} \cdot w_{\text{Cz}_{\text{MP}}} \cdot w_{\text{EI}_{\text{Cz}_{\text{MP}}}})}{(m_{\text{Entrada}_{\text{Comb}}} \cdot w_{\text{Cz}_{\text{Comb}}} \cdot w_{\text{EI}_{\text{Cz}_{\text{Comb}}}}) + (m_{\text{Entrada}_{\text{Areia}}} \cdot w_{\text{EI}_{\text{Areia}}})}$$

Eq. 5.2.

Uma vez que o objetivo da dissertação é avaliar a formação de depósitos durante os ensaios de combustão e co-combustão, o balanço de massa de elementos inorgânicos incidiu sobre aqueles que de alguma forma estão relacionados com a formação de depósitos, nomeadamente, o Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si.

Apesar de o papel do Cl, S e P ser bastante relevante no que se refere à formação de depósitos, não se efetuou o balanço de massa dos mesmos, essencialmente, porque uma quantidade significativa do Cl e S estava presente na fase gasosa que não foi objeto de estudo no presente trabalho. Além disso, em alguns dos fluxos de cinza estes elementos apresentavam-se em teores inferiores aos limites de quantificação.

5.4.1.1. Estimativa da incerteza da medição

A incerteza da medição associada aos estudos de recuperação indicados no ponto 5.4.1 foi estimada com o intuito de se avaliar se as recuperações aparentemente diferentes de 100 %

podiam ser justificadas pelas incertezas relacionadas com as medições efetuadas, ou com a ocorrência de contaminações, perdas de massa no LF, ou eventualmente erros experimentais.

A estimativa da incerteza da medição foi efetuada por etapas, tal como sugerido em diferentes documentos que abordam esta temática (GUM, 1995; Eurachem, 2000; Eurolab, 2002). As etapas consideradas foram a especificação da mensuranda, identificação das fontes de incerteza, quantificação das componentes de incerteza, combinação das componentes de incerteza padrão e expansão da incerteza combinada.

Especificação da mensuranda

No ponto 5.4.1 foram avaliados dois parâmetros, a recuperação da massa de cinzas, R_{Cinza} , e a recuperação da massa de elementos inorgânicos, R_{EI} , durante os ensaios de combustão e co-combustão realizados na instalação de LF.

Uma vez que foram efetuados 14 ensaios no LF, com matrizes diferentes, considera-se que para o primeiro parâmetro, R_{Cinza} , foram avaliadas 14 mensurandas. No caso do parâmetro R_{EI} , visto que foram avaliados 7 elementos inorgânicos, de 14 ensaios distintos, considera-se que foram estimadas 98 mensurandas. A título de exemplo, refere-se que uma das mensurandas avaliadas foi a recuperação de potássio num ensaio de mono-combustão realizado com PP na instalação de leito fluidizado piloto do LNEG.

A incerteza da amostragem associada à massa de MP amostrada não foi alvo de estudo neste trabalho devido à insuficiência de dados. No entanto, considera-se que a incerteza da amostragem teria pouca importância devido à reduzida contribuição da massa de MP para o balanço de massas global.

A incerteza da subamostragem efetuada no laboratório e que está essencialmente relacionada com as heterogeneidades, foi avaliada para todas as amostras, exceto para a MP, porque a MP foi recolhida num único filtro de fibra de vidro, não sendo possível efetuar duplicados com subamostras.

Identificação das fontes de incerteza

Algumas das fontes de incerteza identificadas estavam relacionadas com as operações de pesagem efetuadas, nomeadamente, junto da instalação de LF. Estas pesagens incluem a quantificação da massa de entrada no reator de combustível e areia, e da massa de cinzas proveniente de três fluxos de saída, nomeadamente, as CL, 1Cic e 2Cic. Apesar de a MP ter sido recolhida na instalação de LF, as operações de pesagem foram efetuadas no laboratório.

A título de exemplo, na Figura 5.10 está ilustrado um diagrama de causa-efeito das fontes de incerteza que afetam a determinação da recuperação de potássio num ensaio de mono-combustão, realizado com PP na instalação de LF piloto do LNEG. As fontes de incerteza que afetam a recuperação de cinzas num ensaio de mono-combustão realizado com PP, na mesma instalação, seriam semelhantes ao representado na Figura 5.10, sendo que a diferença residiria no facto de não incluir a incerteza associada às determinações analíticas do potássio, i.e., a região identificada a cinzento não seria incluída.

Quantificação das componentes de incerteza

Durante as operações de pesagem efetuadas junto da instalação de LF foram utilizadas três balanças. Uma vez que os certificados de calibração destas balanças não estavam disponíveis, e como as massas envolvidas eram elevadas, assumiu-se que a avaliação da repetibilidade das balanças e a resolução das mesmas era adequado para quantificar a incerteza associada às pesagens. No caso da MP, a incerteza da pesagem foi estimada pela repetibilidade da balança e incerteza declarada no certificado de calibração, tal como sugerido no Guia da Eurachem (Eurachem, 2000).

A avaliação da incerteza associada aos métodos de ensaio efetuados no laboratório, i.e., a determinação da fração mássica de cinzas do combustível, determinação do teor de inqueimados nos vários fluxos de cinzas, e a determinação da fração mássica dos elementos inorgânicos em estudo, foi estimada com base em dados de controlo da qualidade internos e externos. A presente abordagem de quantificação de incerteza, baseada em parâmetros de desempenho dos métodos de ensaio ao longo do tempo, foi previamente descrita no ponto 5.1.1.

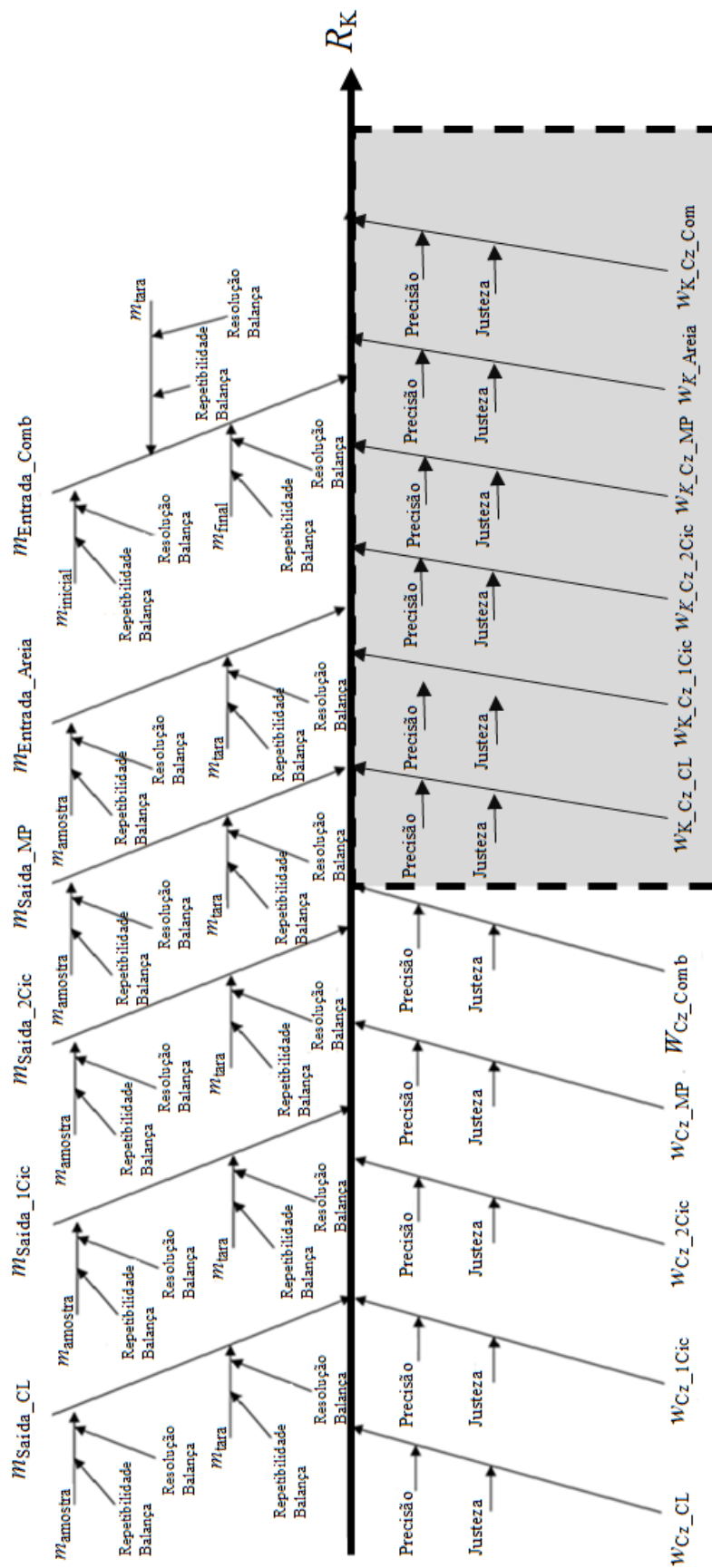


Figura 5.10. Representação esquemática das fontes de incerteza que afetam a determinação da recuperação de potássio num ensaio de mono-combustão efetuado com PP na instalação de LF do LNEG

Combinação das componentes de incerteza

De modo a simplificar os cálculos, as componentes de incerteza da equação 5.1 e da equação 5.2 foram combinadas de acordo com o método de Kragten (Eurachem, 2000; Kragten, 1994). As componentes de incerteza relacionadas com a determinação da fração mássica de cinzas, a determinação do teor de inqueimados e a determinação da fração mássica dos elementos inorgânicos foram combinadas de acordo com a lei da propagação das incertezas (GUM, 1995; Eurachem, 2000; Euralab, 2002).

Expansão da incerteza padrão combinada

Dada a complexidade dos cálculos envolvidos na estimativa da R_{Cinza} e R_{EI} foi selecionado um nível de confiança de aproximadamente 99,7 % para expandir a incerteza padrão combinada, o que significa que foi usado um fator de expansão igual a 3, i.e., $U_c = 3 \cdot u_c$.

Durante a quantificação das componentes de incerteza, para as situações em que se verificou que o erro sistemático (*bias*), Δ , associado ao método de ensaio era estatisticamente significativo, optou-se por adicionar esse erro à incerteza combinada expandida, U_c , tal como sugerido num documento da IUPAC (Thompson *et al.*, 2000), i.e., $U = U_c + \Delta$.

Habitualmente, no laboratório é utilizada esta metodologia quando um erro sistemático é identificado, mas a causa da sua ocorrência não é conhecida, o que significa que não é possível efetuar qualquer tipo de correção experimental tal como sugerido no GUM (2008). O objetivo principal desta metodologia é garantir que a incerteza expandida mais o erro sistemático, Δ , incluem o valor verdadeiro com uma dada probabilidade. Se a combinação do Δ com a incerteza combinada (u_c) tivesse sido efetuada antes de se expandir a incerteza, e se o valor do Δ não fosse dividido pelo fator de expansão utilizado, tal como ocorre no relatório da Nordtest (2003) este teria sido igualmente expandido e a incerteza sobrestimada.

5.4.2. Partição das cinzas e dos elementos inorgânicos

A partição das cinzas, i.e., a fração mássica de cinzas, em % (m/m), de cada um dos quatro fluxos de saída, $w_{\text{Saída}_{\text{XYZ}}}$, em que (XYZ = CL, 1Cic, 2Cic e MP), foi determinada pelas equações 5.3 a 5.6.

$$W_{\text{Saída_CL}} = \frac{m_{\text{Saída_CL}} \cdot W_{\text{Cz_CL}}}{\left(m_{\text{Entrada_Comb.}} \cdot W_{\text{Cz_Comb}}\right) + \left(m_{\text{Entrada_Areia}}\right)} \quad \text{Eq. 5.3.}$$

$$W_{\text{Saída_1Cic}} = \frac{m_{\text{Saída_1Cic}} \cdot W_{\text{Cz_1Cic}}}{\left(m_{\text{Entrada_Comb.}} \cdot W_{\text{Cz_Comb}}\right) + \left(m_{\text{Entrada_Areia}}\right)} \quad \text{Eq. 5.4.}$$

$$W_{\text{Saída_2Cic}} = \frac{m_{\text{Saída_2Cic}} \cdot W_{\text{Cz_2Cic}}}{\left(m_{\text{Entrada_Comb.}} \cdot W_{\text{Cz_Comb}}\right) + \left(m_{\text{Entrada_Areia}}\right)} \quad \text{Eq. 5.5.}$$

$$W_{\text{Saída_MP}} = \frac{m_{\text{Saída_MP}} \cdot W_{\text{Cz_MP}}}{\left(m_{\text{Entrada_Comb.}} \cdot W_{\text{Cz_Comb}}\right) + \left(m_{\text{Entrada_Areia}}\right)} \quad \text{Eq. 5.6.}$$

Os vários parâmetros das equações 5.3 a 5.6, e respectivas unidades, foram descritos previamente no ponto 5.4.1.

No cálculo da partição dos elementos inorgânicos, $w_{\text{Saída_EI_XYZ}}$, foi necessário contemplar a fração mássica de cada elemento inorgânico, em % (m/m), presente nas cinzas do combustível, $w_{\text{EI_Cz_Comb}}$, na areia, $w_{\text{EI_Areia}}$ e em cada fluxo de saída de cinzas, $w_{\text{EI_Cz_XYZ}}$. Assim, a partição dos elementos inorgânicos pelos quatro fluxos de cinza foi determinada de acordo com as equações 5.7 a 5.10.

$$W_{\text{Saída_EI_CL}} = \frac{m_{\text{Saída_CL}} \cdot W_{\text{Cz_CL}} \cdot W_{\text{EI_Cz_CL}}}{\left(m_{\text{Entrada_Comb.}} \cdot W_{\text{Cz_Comb}} \cdot W_{\text{EI_Cz_Comb}}\right) + \left(m_{\text{Entrada_Areia}} \cdot W_{\text{EI_Areia}}\right)} \quad \text{Eq. 5.7.}$$

$$W_{\text{Saída_EI_1Cic}} = \frac{m_{\text{Saída_1Cic}} \cdot W_{\text{Cz_1Cic}} \cdot W_{\text{EI_Cz_1Cic}}}{\left(m_{\text{Entrada_Comb.}} \cdot W_{\text{Cz_Comb}} \cdot W_{\text{EI_Cz_Comb}}\right) + \left(m_{\text{Entrada_Areia}} \cdot W_{\text{EI_Areia}}\right)} \quad \text{Eq. 5.8.}$$

$$W_{\text{Saída_EI_2Cic}} = \frac{m_{\text{Saída_2Cic}} \cdot W_{\text{Cz_2Cic}} \cdot W_{\text{EI_Cz_2Cic}}}{\left(m_{\text{Entrada_Comb.}} \cdot W_{\text{Cz_Comb}} \cdot W_{\text{EI_Cz_Comb}}\right) + \left(m_{\text{Entrada_Areia}} \cdot W_{\text{EI_Areia}}\right)} \quad \text{Eq. 5.9.}$$

$$W_{\text{Saída_EI_MP}} = \frac{m_{\text{Saída_MP}} \cdot W_{\text{Cz_MP}} \cdot W_{\text{EI_Cz_PM}}}{\left(m_{\text{Entrada_Comb.}} \cdot W_{\text{Cz_Comb.}} \cdot W_{\text{EI_Cz_Comb.}}\right) + \left(m_{\text{Entrada_Areia}} \cdot W_{\text{EI_Areia}}\right)} \quad \text{Eq. 5.10.}$$

Os vários parâmetros das equações 5.7 a 5.10, e respectivas unidades, foram descritos previamente no ponto 5.4.1.

5.4.3. Fatores de enriquecimento das cinzas

Em sistemas de leito fluidizado, o cálculo do enriquecimento relativo não é adequado para avaliar o enriquecimento das cinzas devido ao efeito de diluição da areia. Assim apresenta-se, apenas o fator de enriquecimento (FE) do Ca, Mg, Na, K e Fe, tendo como elemento de referência o Al.

O fator de enriquecimento foi determinado de acordo com a equação 3.1 e a incerteza expandida foi estimada tal como descrito no ponto 5.4.1. A avaliação da incerteza da medição permitiu decidir, com um grau de confiança de aproximadamente 99,7 %, em que fluxos de cinzas se observou um enriquecimento ou empobrecimento de Ca, Mg, Na, K e Fe.

5.5. Previsão teórica da formação de depósitos e aglomeração de cinzas

Com base na caracterização química da biomassa ou das cinzas dos combustíveis, produzidas em mufla, efetuou-se uma previsão teórica da formação de depósitos.

As metodologias utilizadas foram as apresentadas no ponto 4, nomeadamente, índices baseados na composição química das cinzas, índice de fusibilidade das cinzas, índices baseados na composição química da biomassa e utilização do diagrama de fases ternário CaO-Si₂O-K₂O.

Capítulo 6

Ferramentas de Modelação Termodinâmica

A formação de compostos químicos, bem como o estado físico dos mesmos, durante os ensaios de combustão e co-combustão, foi prevista com base em pressupostos de equilíbrio químico. As condições de combustão experimentais, nomeadamente, gamas de temperatura, razão estequiométrica ar/combustível e pressão, foram tidas em consideração aquando da modelação do sistema de combustão em LF. A análise química fracionada foi a metodologia utilizada para identificar os elementos reativos e não reativos do combustível, permitindo assim definir uma partição teórica dos mesmos entre a zona de leito e a zona do *freeboard* do LF.

6.1. Abordagem da modelação

Na modelação termodinâmica foi utilizado o *software* de equilíbrio químico FactsageTM, que através da minimização da energia livre de Gibbs prevê quais os compostos que se devem formar durante a combustão. Para superar algumas das limitações associadas a este tipo de ferramentas de cálculo, a modelação do comportamento das cinzas foi efetuada por etapas.

Na primeira etapa, para prever a ocorrência de *fouling*, forneceu-se como dados de entrada os elementos do combustível identificados como reativos, o ar total fornecido durante a combustão e uma pressão de 1 atm. Simulou-se a formação de compostos gasosos a 850 °C, e posteriormente avaliou-se o comportamento desses compostos, nomeadamente, alterações da composição química e estado físico, com o decréscimo da temperatura. Durante a simulação considerou-se um decréscimo de temperatura entre os 850 °C (temperatura mais elevada observada durante a maioria dos ensaios de combustão) e os 150 °C (temperatura média dos gases à saída da chaminé). A gama de temperaturas considerada inclui as temperaturas de ambos os ciclones e da sonda de deposição.

No caso dos ensaios de mono-combustão efetuados com biomassa, devido ao elevado teor de matérias voláteis, uma grande parte da combustão ocorreu, em fase gasosa, na zona inferior do *freeboard*. Esta situação foi evidenciada experimentalmente, uma vez que a temperatura nessa zona era consideravelmente superior à temperatura da zona do leito (figura 5.7 a 5.9). Para os ensaios realizados, verificou-se que a temperatura dos gases em algumas zonas do *freeboard* era superior a 900 °C. No entanto, optou-se por simular os compostos gasosos formados no LF a 1150 °C. A escolha dos 1150 °C baseou-se em dados experimentais de Molcan *et al.* (2009) que comparou a temperatura de chama obtida por um sistema de imagem de chama e um termopar, à medida que diferentes quantidades de biomassa eram adicionadas ao sistema de combustão. O estudo de Molcan *et al.* (2009) permitiu verificar que a temperatura média e a temperatura máxima da chama poderiam diferir em cerca de 200 °C. Uma vez que a temperatura medida no *freeboard* foi superior a 900 °C, a escolha de uma temperatura superior a 1100 °C, pareceu adequada. A escolha dos 1150 °C foi ainda reforçada pelo facto de a temperatura de chama adiabática da madeira, assumindo uma humidade de 10 % ser de 1600 °C. Na verdade, a temperatura adiabática de chama assume uma combustão completa, sem transferências de calor, alterações cinéticas ou do potencial energético, condições estas que não são completamente conseguidas durante os ensaios de combustão, pelo que é expectável que a temperatura seja inferior (Salzmann e Nussbaumer, 2001).

Na segunda etapa pretendeu-se simular a tendência para a ocorrência de *slagging* e/ou aglomeração do leito, na zona de calor radiante do reator. Os dados de entrada fornecidos ao *software* foram as frações dos elementos identificados como não reativos pela análise química fracionada, o material de leito (areia de sílica), sólidos (compostos puros e soluções sólidas) e compostos gasosos previstos na simulação efetuada com a fração reativa.

Na abordagem apresentada considerou-se que os sólidos (compostos puros e soluções sólidas), se mantiveram no leito do reator e eventualmente podem ter continuado a reagir. Considerou-se ainda que os compostos gasosos formados pela reação do ar primário com os elementos reativos (simulado no FactsageTM) correspondiam à atmosfera de combustão na zona do leito, uma vez que o ar secundário é introduzido acima desta zona. A simulação foi efetuada para uma gama de temperaturas entre os 700 e os 950 °C, gama esta que engloba as temperaturas usadas na zona do leito durante os ensaios realizados.

A Figura 6.1 esquematiza os dados de entrada e de saída, assim como as condições de combustão simuladas no FactsageTM.

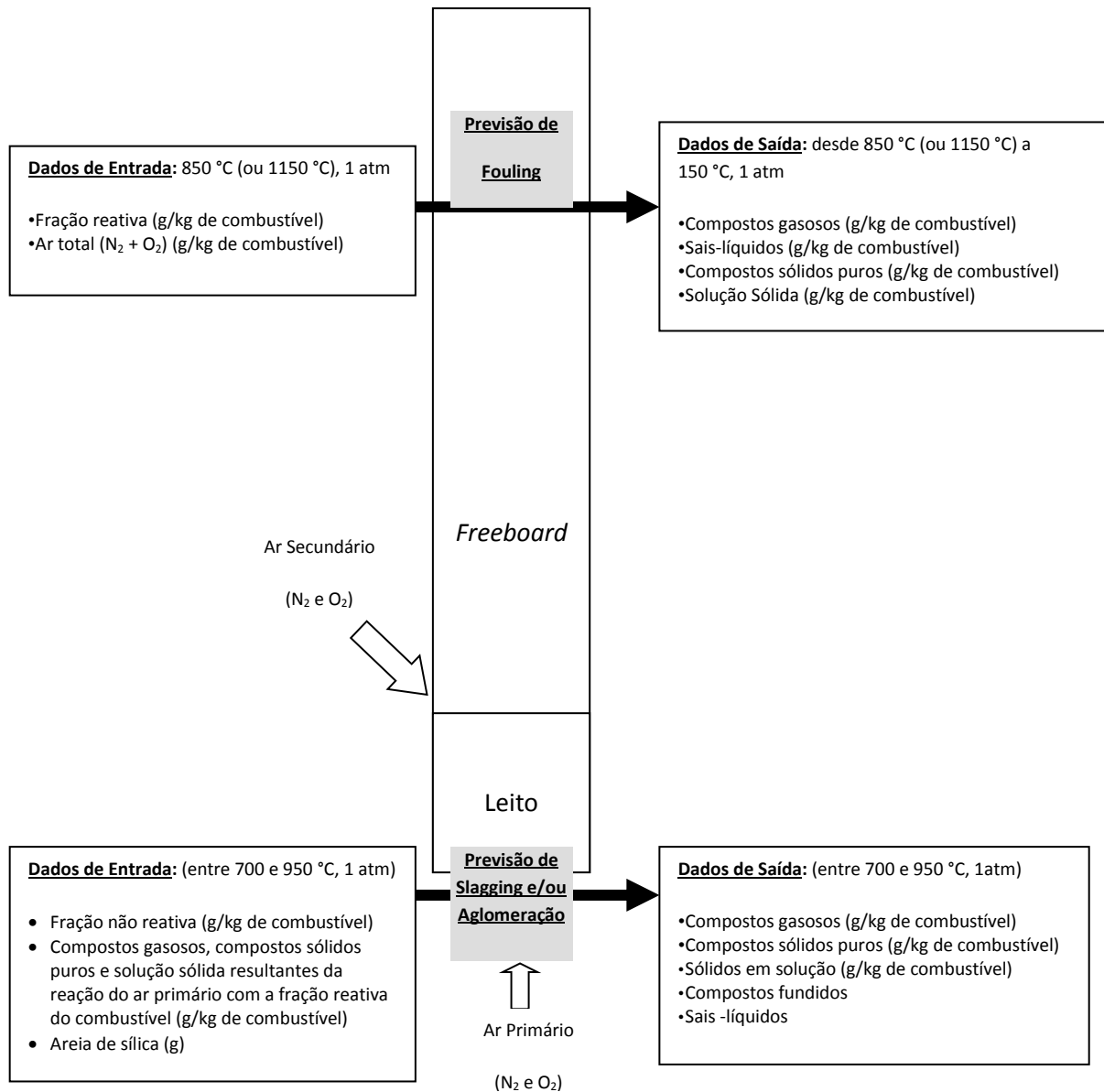


Figura 6.1. Representação esquemática das condições de combustão e dos dados de entrada fornecidos ao Factsage™ para prever o comportamento das cinzas

A principal vantagem deste modelo é que, durante a simulação de *slagging* e/ou aglomeração do leito, considera a interação entre os sólidos obtidos previamente por simulação (devido à reação entre a fração reativa do combustível e o ar primário) e a fração não reativa do combustível. Além disso, apresenta a vantagem de utilizar como meio de combustão no leito, os gases formados por simulação devido à reação entre o ar primário e a fração de elementos reativos. Como desvantagem refere-se o facto de considerar que a totalidade da fração sólida, formada durante a reação dos elementos reativos com o ar primário, entre os 700 e os 950 °C, se mantém no leito, o

que pode não corresponder à realidade, uma vez que a elutriação é um fenómeno comum em LF, tal como já foi avaliado em trabalhos anteriores (Teixeira *et al.*, 2011).

6.2. Base de dados termodinâmicos

A seleção dos elementos fornecidos ao *software* foi baseada na sua relevância no processo termoquímico, incluindo os intervenientes na formação de depósitos. Os elementos selecionados para cada combustível foram C, H, N, O, S, Cl, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Si e P. A fração mássica de O₂ e N₂ no ar, i.e., g de O₂ e N₂ no ar/kg de combustível foi considerada para definir a atmosfera de combustão. O material do leito, sob a forma de SiO₂, foi igualmente considerado durante a simulação.

Os estudos de equilíbrio químico foram simulados na versão 6.1. do FactsageTM e as três bases de dados termodinâmicos utilizadas foram a Fact 53, FToxid e FTSalt. O estudo incidiu sobre os compostos gasosos, compostos sólidos (compostos puros e soluções sólidas), assim como, na formação de compostos fundidos (*slag*) e sais líquidos obtidos como dados de saída do *software*.

Capítulo 7

Apresentação e Discussão dos Resultados Experimentais

7.1. Combustíveis e material do leito

7.1.1. Caracterização físico-química dos combustíveis e material do leito

A análise físico-química dos combustíveis utilizados no presente trabalho estão resumidas nas Tabelas 7.1 e 7.2. A incerteza relativa expandida, (U'), i.e., a percentagem de incerteza associada a cada valor, estimada para cada mensuranda, é apresentada para um nível de confiança de aproximadamente 95 %.

Tabela 7.1. Análise imediata, poder calorífico e fusibilidade das cinzas dos combustíveis e respetivas incertezas expandidas (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)

Análise Imediata	Carvão Polaco (CP)	Carvão Colombiano (CC)	U' carvão (%)	Peletes Palha (PP)	Bagaço Azeitona (BA)	Peletes Madeira (PM)	U' biomassa (%)
Humidade (c.r., w) (%)	2,1	9,3	5	10,6	7,9	8,4	11
Cinzas (b.s., w) (%)	6,2	9,2	1	5,8	4,9	0,40	4
Matérias voláteis (b.s., w) (%)	32,2	37,5	1	76,6	76,7	86,2	1
Carbono fixo (b.s., w) (%)	61,6	53,3	6	17,6	18,4	13,4	12
Poder Calorífico Inferior (b.s.) (MJ/kg)	28,4	27,0	5	16,6	18,9	18,8	6
Fusibilidade das Cinzas (atmosfera oxidante)							
Temperatura Inicial de Deformação (°C)	1223	1202	21	819	751	1238	7
Temperatura de Amolecimento (°C)	1233	1358	5	1014	830	1265	3
Temperatura de Hemisfério (°C)	1251	1397	5	1167	1367	1282	0,4
Temperatura de Escoamento (°C)	1284	1443	7	1238	1386	1291	3

Tabela 7.2. Análise elementar dos combustíveis, areia e respectivas incertezas expandidas (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)

Análise Elementar (b.s., w) (%)	Carvão Polaco (CP)	Carvão Colombiano (CC)	$U^{\text{carvão}}$ (%)	Peletes Palha (PP)	Bagaço Azeitona (BA)	Peletes Madeira (PM)	U^{biomassa} (%)	Areia	U^{areia} (%)
C	71,0	66,2	1	46,7	50,6	49,6	1	n.d.	--
H	4,9	5,9	1	7,0	7,0	6,9	4	n.d.	--
N	1,2	1,4	21	0,7	1,1	< LQ	6	n.d.	--
S	0,51	0,65	3	0,14	0,11	< LQ	31	n.d.	--
Cl	0,26	0,07	13	0,27	0,34	< LQ	21	n.d.	--
Al	0,69	1,11	14	0,012	0,011	0,006	39	0,18	18
Fe	0,31	0,45	12	0,010	0,030	0,005	31	0,03	20
Ca	0,51	0,17	14	0,36	0,29	0,08	20	0,01	18
K	0,10	0,21	12	1,31	2,11	0,04	24	0,02	28
Na	0,05	0,01	15	0,029	0,054	0,002	26	0,01	36
Mg	0,22	0,13	15	0,08	0,09	0,02	13	0,01	16
Si	1,01	2,67	20	1,26	0,06	0,04	19	46,5	20
P	0,012	0,006	18	0,080	0,140	0,004	26	n.d.	--

LQ : limite de quantificação n.d.: não determinado

LQ (N) = 0,1 %; LQ (S)=0,06 %; LQ (Cl)= 0,03 %

É frequente converter-se o teor dos elementos constituintes do combustível nos respetivos óxidos, em base de cinza. Quando todos os elementos maioritários são quantificados, usualmente, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O , MgO , Si_2O , SO_3 e P_2O_5 , a soma dos óxidos, em base de cinza, deverá ser próximo de 100 %. Para os combustíveis estudados, constatou-se que o somatório dos óxidos foi 87 % para o CP, 90 % para o CC, 88 % para as PP, 69 % para o BA e 86 % para as PM. A diferença observada entre a soma dos óxidos e os 100 %, pode dever-se ao facto de algumas cinzas poderem ter na sua constituição sais inorgânicos que não contêm oxigénio (ex. KCl), alguns óxidos metálicos podiam estar presentes na cinza em estados de oxidação menos estáveis (ex. o Fe podia estar presente como FeO em vez de Fe_2O_3), e no caso das biomassas, como estas foram calcinadas a 550 °C, é provável que alguns elementos alcalinos e alcalino-terrosos estivessem presentes na cinza como carbonatos (Hupa, 2012).

7.1.2. Análise química fracionada dos combustíveis

Os resultados da análise química fracionada (ponto 5.1.2) do Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si na biomassa e carvão, ilustrados na Figura 7.1, evidenciam diferenças significativas na distribuição relativa de

cada elemento por classe, de acordo com os solventes usados (Teixeira *et al.*, 2011). Para uma melhor interpretação dos resultados, no que se refere à relevância dos diferentes elementos na formação de depósitos, na Figura 7.2 está ilustrada a distribuição mássica (mg/kg) de cada elemento por solvente.

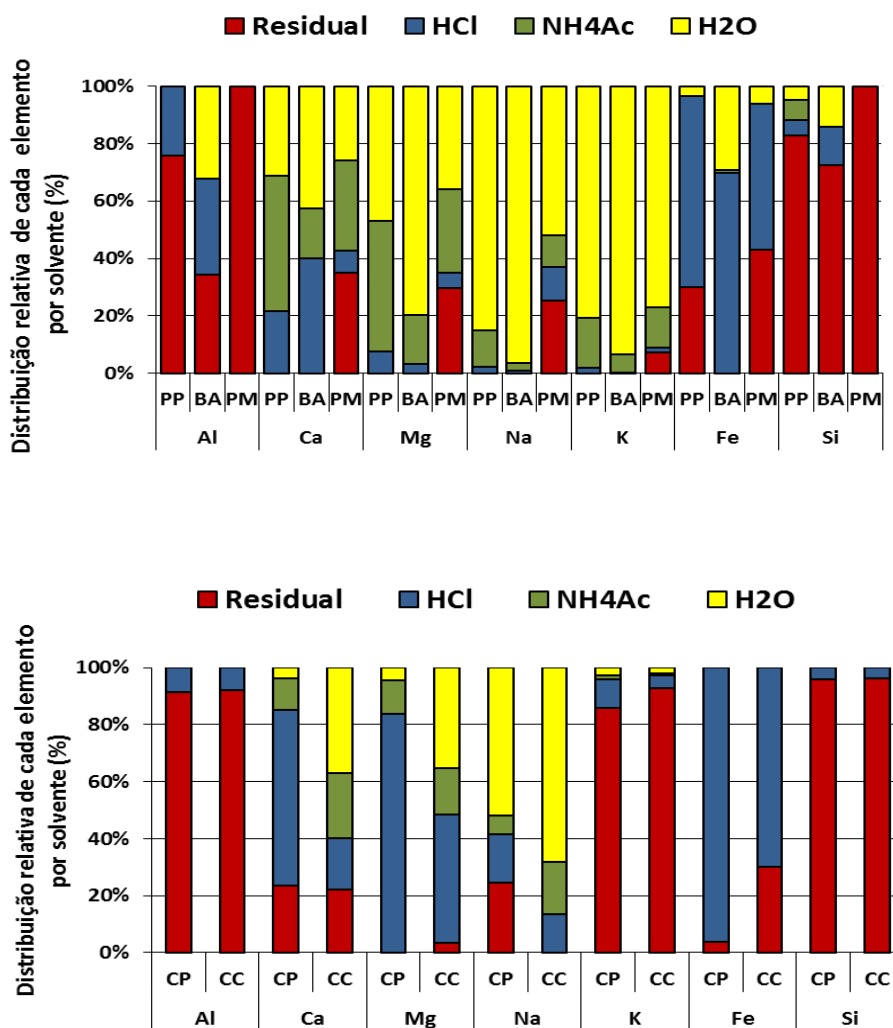


Figura 7.1. Distribuição relativa de cada elemento (%) por análise química fracionada nas biomassas e carvões

A utilização de duas etapas de extração com HCl não permitiu aumentar significativamente a extração total dos elementos com este solvente. A segunda extração foi mais relevante para os carvões do que para a biomassa, especialmente no caso do Fe, K, Al e Si. No que se refere à extração na sua globalidade, observou-se que para o CP e para o CC, a segunda etapa com HCl

permitted to extract respectively, more 12 % and 8 % of Fe, 3 % and 1 % of K, and 2 % of Al and 1 % of Si in both the coals. In the case of the biomass, the second step was still less relevant, despite the fact that the PP allowed to extract more 8 % of Fe and 4 % of Al relatively to the total. Due to the reduced concentrations of some elements, as well as the low solubility of some elements in HCl, in most cases, the second extraction was negligible. It was concluded that this additional step with HCl does not bring appreciable benefits for the characterization of this type of combustibles.

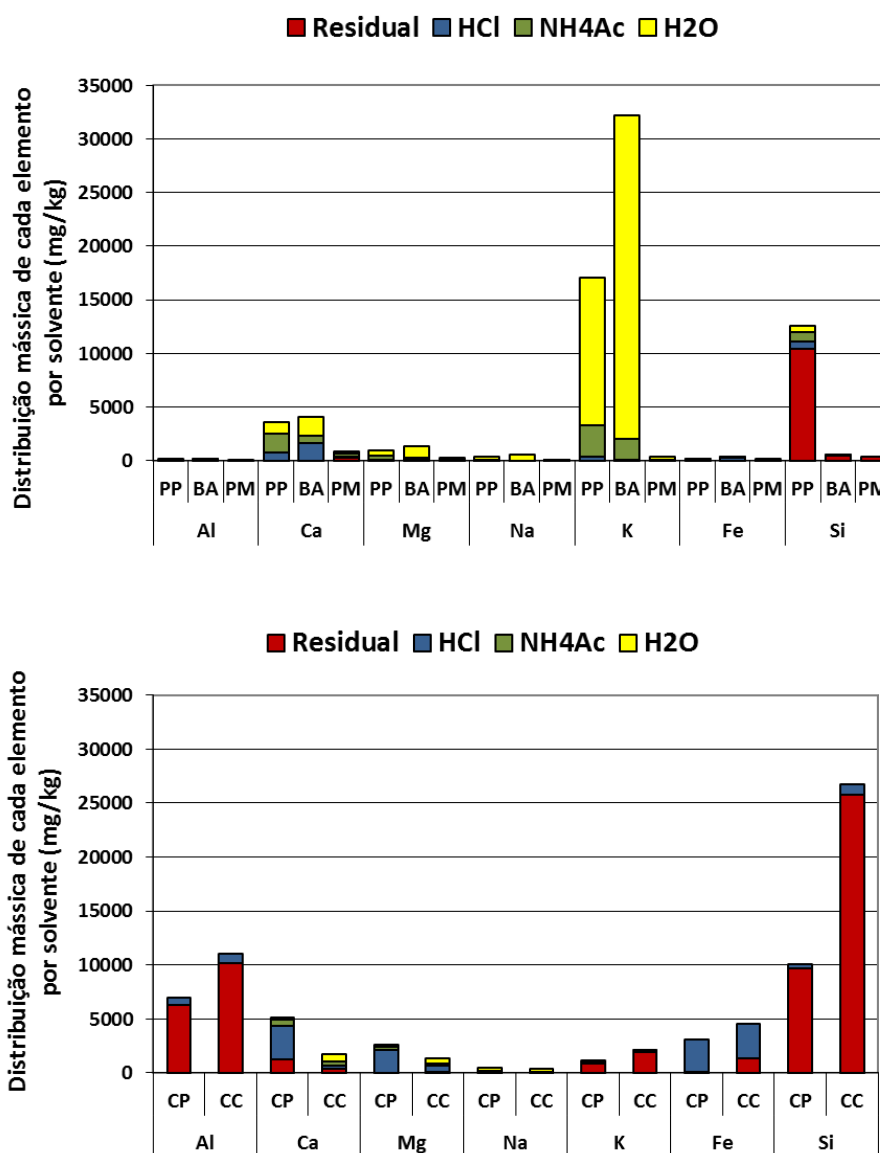


Figura 7.2. Distribuição mássica de cada elemento (mg/kg) por análise química fracionada nas biomassas e carvões

Na Figura 7.1 é possível observar que nas biomassas estudadas, a maioria dos elementos eram mais facilmente extraídos com H₂O e NH₄Ac do que nos carvões. Isto significa que uma quantidade significativa dos elementos constituintes da matriz destas biomassas (provavelmente na forma iónica ou associados a fases orgânicas), tendem a libertar-se durante a combustão. Este facto foi especialmente evidente no caso dos elementos alcalinos, Na e K, e também nos elementos alcalino-terrosos, Ca e Mg, que foram extraídos quase na totalidade nas duas primeiras etapas da análise química fracionada. Contudo, pode ser observado na Figura 7.2 que apenas nas biomassas as fases solúveis de K e Ca podem ter um papel relevante, devido aos teores dos restantes elementos serem geralmente muito reduzidos. Relativamente aos outros três elementos, Al, Fe e Si, foram observados diferentes comportamentos para cada espécie de biomassa. No entanto, em termos quantitativos apenas o Si parece ter um papel importante no caso das PP, o que se deve à sua natureza herbácea.

Das biomassas estudadas, o BA foi a que apresentou elementos em fases mais móveis: cerca de 30 % do Al e Fe, e 15 % do Si foram extraídos com água. A disponibilidade do Al nos solos e consequentemente nas plantas depende especialmente das condições de pH do solo, ou seja, com o decréscimo do pH dos solos verifica-se um aumento da disponibilidade de Al (Ruszczynska *et al.*, 2005). Uma vez que o BA utilizado nos ensaios de combustão era proveniente no Baixo Alentejo, e os valores pH dos solos nesta zona do país estão classificados como moderadamente ácidos (5,6-6,5) ou muito ácidos (4,6-5,5), tal facto pode justificar a disponibilidade de Al solúvel no BA. A variedade das oliveiras cultivadas, e as condições de extração do azeite, poderá igualmente influenciar a disponibilidade de Al.

O Fe solúvel em H₂O pode dever-se à presença de sulfato de ferro ou quelatos solúveis. A presença de Fe solúvel foi mais evidente no BA, o que pode estar eventualmente relacionado com os programas de fertilização de oliveiras, que para evitar a clorose das folhas, o amarelecimento e reduzido tamanho dos frutos utilizam compostos com Fe (www.gatfertilizers.com, acedido em Junho de 2010).

Nas PP e PM, mais de 90 % do Al, Fe e Si foi solubilizado apenas em ácido ou permaneceu na fração residual, o que evidencia poderem estar presentes como espécies refratárias não reativas, permanecendo na matriz das cinzas durante a combustão.

Nos carvões, tal como ilustrado na Figura 7.1, o Al, Fe e Si apenas foram solubilizados em HCl, ou permaneceram na fração residual. Tal constatação sugere a presença de alumino-silicatos, o que

pode justificar a ligação do K à fração residual e a sua reduzida solubilidade em HCl. A presença de sulfuretos de Fe em carvões pode justificar a maior solubilidade do Fe em meio ácido. Em cada carvão estudado, o Ca e Mg apresentaram solubilidades semelhantes. No CP, cerca de 15 % do Ca e Mg eram solúveis em H₂O e NH₄Ac, enquanto que no CC a solubilidade variou entre 60 % e 51 %, respetivamente.

Apesar de existir em quantidades reduzidas no carvão, o Na revelou-se bastante solúvel em H₂O e NH₄Ac. Verificou-se que 59 % e 87 % do Na era solúvel no CP e no CC, o que significa que se este existisse em quantidades significativas, a sua presença poderia implicar um aumento da formação de depósitos durante a combustão.

A incerteza expandida associada às mensurandas das Figuras 7.1 e 7.2 não está representada nos gráficos para facilitar a interpretação dos mesmos. Nas extrações efetuadas com H₂O, NH₄Ac e HCl, a incerteza estimada para os elementos em estudo foi inferior a 24 % (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$), exceto para o Na (e Ca em NH₄Ac) onde se observaram valores de incerteza até 36 %. A fração residual, por ter sido estimada por diferença, apresentou valores de incerteza superiores, que variaram entre 28 % (Al no carvão) e 65 % (Na na biomassa).

As solubilidades do Cl, S e P em H₂O, a 25 °C, foram também avaliadas. A Figura 7.3 apresenta a percentagem de cada elemento solúvel em H₂O, relativamente ao teor total dos elementos. Verificou-se que a solubilidade do Cl e S nos carvões era sempre menor do que na biomassa. Nos carvões, o teor em P era reduzido e não se detetou a presença de P solúvel. Nas espécies de biomassa estudadas, a fração de P solúvel variou entre 50 % e 76 %, o que significa que uma quantidade significativa de P estava presente como fosfato. Realça-se, no entanto, que apesar de o teor de P nas PP e no BA ser considerável, este era muito reduzido nas PM.

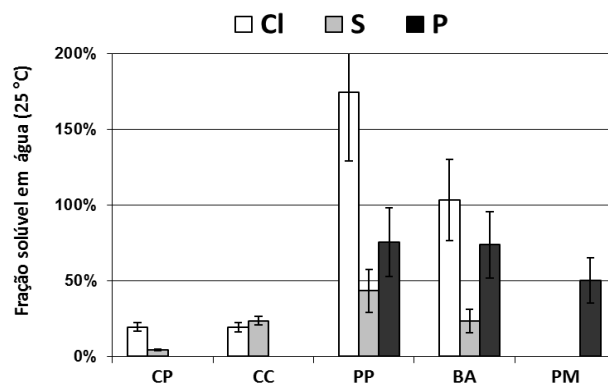


Figura 7.3. Frações de Cl, S e P solúveis em H₂O (25 °C) nos carvões e biomassas e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)

Ambos os carvões apresentavam um teor de S total similar, diferindo, no entanto, no que se refere à solubilidade. Verificou-se que cerca de 24 % do S no CC e apenas 4 % no CP eram solúveis em H₂O, o que indica a presença de diferentes compostos de S em ambos os carvões, e que provavelmente a presença de sulfatos solúveis no CC era maior do que no CP. Habitualmente, o S está presente nos carvões como pirite de baixa solubilidade, enxofre orgânico ou como sulfato (Khan, 1989), o que significa a sua tendência para volatilizar e formar óxidos de enxofre gasosos ou sulfatos gasosos, irá depender maioritariamente das interações com os metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes.

Na biomassa, o S apenas foi detetado nas PP e BA, nomeadamente, 0,14 % e 0,11 %. Verificou-se que aproximadamente 43 % e 23 % do S total eram solúveis em H₂O. No entanto, tal como no caso dos carvões, também na biomassa a libertação de S para a fase gasosa ou formação de sulfatos irá depender da composição das cinzas e condições termodinâmicas da combustão.

Os carvões estudados apresentaram diferentes concentrações de Cl, sendo a concentração deste elemento mais elevada no caso do CP, assim como em duas das espécies de biomassa estudadas, PP e BA. Em ambos os carvões, cerca de 20 % do Cl era solúvel em H₂O, o que significa que a maioria do Cl era insolúvel ou estava associado a compostos orgânicos.

Em duas das espécies de biomassa, PP e BA, observou-se que todo o Cl era solúvel em H₂O, o que significa que provavelmente o Cl estava presente nestas biomassas na forma de sais iónicos. No caso das PP constatou-se que o teor de Cl solúvel era superior ao teor de Cl total (obtido pelo método da bomba calorimétrica), e que esta diferença não era justificável pela incerteza da medição associada à metodologia analítica. Na literatura (Projeto BioNorm, 2005) encontraram-se referências a valores em excesso de Cl solúvel em H₂O (120 °C) em relação ao Cl total, que foram alvo de um estudo mais aprofundado em duas das tarefas do Projeto BioNorm II (2010). Durante as investigações efetuadas no decorrer destes projetos, verificou-se que as maiores diferenças entre o valor de Cl total, obtido pelo método de combustão em bomba, e o Cl solúvel em H₂O, ocorriam essencialmente para biomassas com elevados teores de cinza e Cl. Julga-se que tal ocorra devido a efeitos indesejáveis durante a combustão em bomba, nomeadamente, a retenção de Cl na matriz da cinza residual produzida na bomba, impedindo a sua solubilização na solução usada na bomba, na qual é feita a quantificação de Cl. A captura de Cl pelo resíduo carbonoso da biomassa durante a conversão térmica foi estudada por Knudsen *et al.* (2005), tendo sido constatado que as reações secundárias entre o Cl e resíduo carbonoso podem ser significativas.

7.1.3. Análise mineralógica de cinzas de biomassa produzidas em mufla

A composição mineralógica das cinzas das biomassas estudadas, obtidas em mufla a 550 °C, foi avaliada por difração de raios X (DRX) e os resultados estão ilustrados nas Figuras 7.4, 7.5 e 7.6.

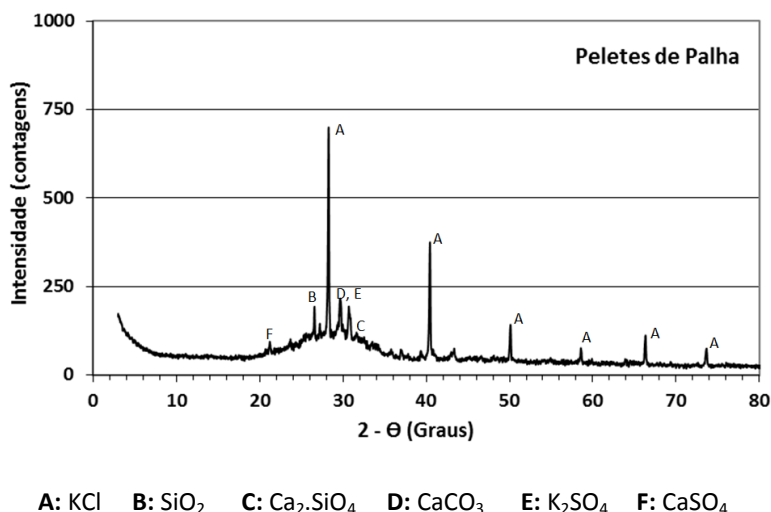


Figura 7.4. Difratograma das cinzas das PP (550 °C) obtido por DRX

Nas cinzas das PP destaca-se a presença de KCl, o que parece indicar que este composto faz parte da matriz inicial das PP, ou se forma durante a produção de cinzas em mufla e permanece na fase sólida a baixas temperaturas, dado que a sua volatilização ocorre acima dos 700 °C. Foi ainda identificada a presença de Ca₂.SiO₄, assim como de CaCO₃, CaSO₄ e K₂SO₄. Oleanders e Steenari (1995), em cinzas de palha produzidas em mufla a 650 °C, identificaram a presença de K₂SO₄, KCl, SiO₂ e Ca₂SiO₄. O aumento da linha de base, no difratograma, está relacionado com a presença de compostos amorfos. Steenari e Lindqvist (1998) também observaram uma quantidade significativa de compostos amorfos aquando da análise por DRX em cinzas de biomassa herbácea produzidas a 550 °C.

No BA observou-se a presença de KOH, K₄SiO₄, Ca₃(PO₄)₂ e K₂SO₄. O BA era a biomassa que apresentava teores mais elevados de P, o que justifica a presença de fosfato de cálcio. A presença do hidróxido, sulfato e silicato de K justifica-se pela elevada fração mássica de K. Vamvuka e Zografos (2004), em cinzas de bagaço de azeitona, produzidas em mufla a 600 °C, entre outros compostos, identificaram também a presença de K₂SO₄ e de fosfatos de cálcio (Ca₅(PO₄)₃).

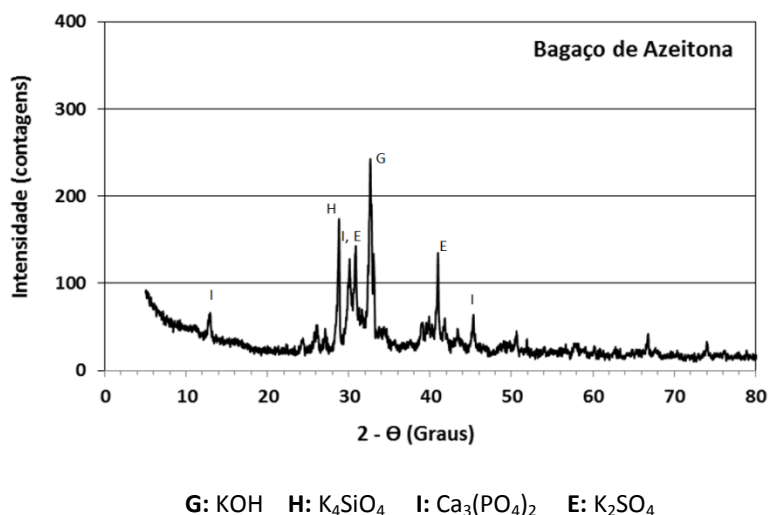


Figura 7.5. Difratograma das cinzas do BA (550 °C) obtido por DRX

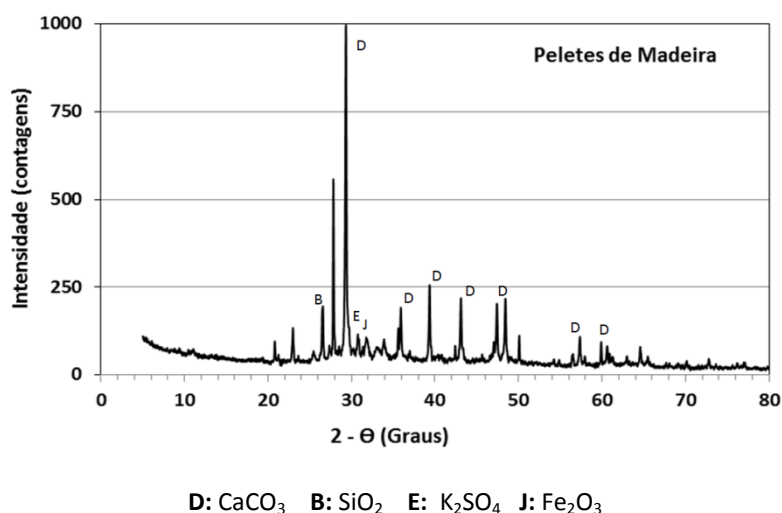


Figura 7.6. Difratograma das cinzas das PM (550 °C) obtido por DRX

O teor de cinzas das PM foi muito reduzido e nelas destacou-se a presença de $CaCO_3$, K_2SO_4 e Fe_2O_3 . O SiO_2 , observado nas PM e PP, provavelmente tem origem em contaminações com partículas do solo. Oleanders e Steenari (1995), em cinzas de biomassa lenhosa produzidas em mufla a 650 °C, identificaram a presença de $CaCO_3$, SiO_2 e K_2SO_4 .

A análise mineralógica das cinzas de biomassa, obtidas em mufla a 550 °C, apesar de apresentar a vantagem de eliminar a matéria orgânica e concentrar os constituintes inorgânicos da biomassa, tem a desvantagem de alterar o tipo de compostos presentes na biomassa original (Oleanders e Steenari, 1995; Garcia *et al.*, 2002).

7.2. Cinzas produzidas no LF

7.2.1. Morfologia das cinzas

Nos sistemas de LF, o diâmetro das partículas recolhidas nos diversos fluxos de cinza é influenciado pelo material do leito utilizado nos ensaios de combustão, condições de operação e tipo de combustível utilizado. A granulometria das cinzas provenientes dos diferentes fluxos está resumida na Tabela 7.3.

Tabela 7.3. Características dos fluxos de cinza recolhidas nos ensaios efetuados do LF piloto do LNEG

Identificação do fluxo de cinza	Diâmetro das partículas
CL Recolhidas no leito do reator	Granulometria grosseira. Na ausência de aglomerados (alguns atingiram os 3 cm) esta é definida pela granulometria média da areia de sílica, i.e., 0,37 mm)
1Cic Removidas dos gases de combustão no 1º ciclone	Entre 5,8 e 564 µm. Dependendo do combustível, o d50 variou entre 28,5 e 93,9 µm.
2Cic Removidas dos gases de combustão no 2º ciclone	Entre 1,2 e 118 µm. Dependendo do combustível, o d50 variou entre 7,5 e 12,0 µm.
MP Recolhidas por amostragem nos gases de combustão com filtros de fibra de quartzo	Inferior a 12,4 µm. Dependendo do combustível, o d50 variou entre 0,7 e 3,4 µm.

O diâmetro das partículas presentes nas cinzas do leito é definido essencialmente pela granulometria da areia utilizada (diâmetro médio igual a 0,37 mm) e pelas características das cinzas do leito formadas. A sinterização ou aglomeração do leito ocorrida em alguns ensaios realizados com PP e BA, alterou as dimensões características das cinzas de leito e será abordada com mais detalhe no ponto 7.2.3. Na Figura 7.7. apresenta-se imagens das CL produzidas durante a mono-combustão das três biomassas estudadas.



Pelletes de Palha (CL)



Bagaço de Azeitona (CL)



Pelletes de Madeira (CL)

Figura 7.7. Imagem das CL produzidas durante a mono-combustão de biomassa

Nos ensaios realizados na primeira instalação de LF, com PP/CP, foi utilizada uma massa de cerca de 20 kg de areia como meio fluidizante. Nos ensaios efetuados na segunda instalação de LF, com BA/CC e PM/CC, foi utilizada uma massa de 100 kg de areia, o que significa que a proporção final de cinza/areia no leito variou consideravelmente entre os ensaios realizados na primeira e segunda instalação.

No caso dos ensaios com PP/CP as razões de cinza/areia variaram entre 0,15 e 0,33 kg de cinza/kg de areia, enquanto que no caso dos ensaios com BA/CC as razões variaram entre 0,02 e 0,04 kg de cinza/kg de areia. Verificou-se que, nos ensaios com PM/CC, estas razões foram ainda inferiores, nomeadamente, entre 0,002 e 0,04 kg de cinza/kg de areia, devido ao reduzido teor de cinzas da biomassa lenhosa.

Para os ensaios realizados, constatou-se que, em média, o diâmetro das partículas do 1Cic era 5 vezes superior ao diâmetro das partículas recolhidas no 2Cic. O diâmetro da MP transportada com os gases de exaustão na chaminé era geralmente inferior a 10 μm . Apesar de as CL serem as mais afetadas pela presença de areia, a composição do material recolhido nos ciclones, especialmente no 1Cic, também pode ser afetada pela areia utilizada como material do leito, devido a fenómenos de transporte aerodinâmico (elutriação).

7.2.2. Caracterização química das cinzas

A composição das cinzas calcinadas a 750 °C (exceto da MP) provenientes dos quatro fluxos de saída, i.e., cinzas de leito (CL), cinzas do 1º ciclone (1Cic), cinzas do 2º ciclone (2Cic) e matéria particulada (MP) está ilustrada nas Figuras 7.8 a 7.10. No caso da MP, devido a limitações do método de recolha de partículas sob o filtro de vidro e da quantidade de amostra disponível, apenas foi possível quantificar o teor em Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O e Fe_2O_3 . Assim, comparativamente aos restantes fluxos de cinzas, o somatório do teor em óxidos quantificado para a MP, é bastante reduzido. No ensaio efetuado apenas com PM não está ilustrado o teor de Al_2O_3 da MP, dado que se verificou uma contaminação da amostra. A preponderância de SiO_2 nas CL deve-se ao facto de se ter utilizado areia de sílica como material do leito.

Nas Figuras 7.8 a 7.10 é possível observar as diferenças na proporção de cinza/areia referidas anteriormente, uma vez que o teor em SiO_2 é habitualmente superior nos ensaios de BA/CC e PM/CC. Este facto é especialmente evidente no caso das CL, uma vez que nos ensaios realizados

com PP/CP foi possível distinguir a presença de diferentes óxidos, enquanto que nos ensaios realizados com BA/CC e PM/CC, apenas no caso de 100 % de BA a presença de K_2O nas CL foi evidente na figura 7.9.

Verifica-se que a fração mássica de Al_2O_3 nas cinzas dos ciclones é significativa o que se justifica pelo facto de este ser habitualmente o óxido, que a seguir ao SiO_2 , se encontra em maior quantidade nos carvões. Uma vez que o efeito de diluição das cinzas pela areia de sílica é muito menor nos ciclones do que no leito, a presença de Al_2O_3 nos ciclones é mais evidente. Verifica-se que os teores de Al_2O_3 são menores em cinzas de mono-combustão de biomassa, do que nos ensaios de co-combustão.

Nos ensaios com PP/CP a presença de CaO nos ciclones foi mais elevada, porque a fração mássica de CaO, no CP, era de 11,5 % (na base de cinza), enquanto que no CC era de apenas 2,6 % (na base de cinza). Nos ensaios efetuados apenas com biomassa verificou-se um aumento de CaO no 2Cic, o que se poderá dever à menor presença de SiO_2 neste ciclone, em parte proveniente do leito.

O aumento do teor de K_2O nas cinzas do 1Cic e 2Cic foi mais acentuado à medida que a substituição de carvão por biomassa aumentou, especialmente no caso dos ensaios efetuados com PP e BA. No caso dos ensaios efetuados com PM, esse aumento foi menos significativo, porque o teor de K_2O , nas PM, era de 12 % (na base de cinza), enquanto que nas PP e BA era respetivamente, de 27 % e 52 % (na base de cinza). A presença de K_2O no BA é de tal forma significativa que foi possível distinguir a sua presença nas CL durante o ensaio de mono-combustão.

De um modo geral, o teor em Fe_2O_3 nas cinzas foi concordante com os seus teores nos combustíveis, i.e., à medida que a proporção de biomassa aumentou, o teor em Fe_2O_3 diminuiu. Realça-se, no entanto, que dado o reduzido teor de Fe_2O_3 no BA e nas PM, seria de esperar que a sua presença nos ciclones fosse mais reduzida. A presença de óxido de Fe pode estar associada a contaminações das cinzas com produtos da superfície de aço refratário do sistema de LF.

Uma vez que o teor de MgO nos combustíveis estudados variou entre 2,3 % e 8,3 % (base de cinza), a sua presença nas cinzas foi relativamente constante para os ensaios realizados, não havendo nenhuma particularidade a destacar.

Apesar do reduzido teor de S nas biomassas comparativamente aos carvões, verificou-se um aumento significativo do teor de SO_3 nas cinzas dos ciclones, à medida que a proporção de biomassa aumentou, inclusivamente no caso das cinzas de PM em que o teor de S era inferior ao limite de quantificação do método instrumental utilizado. Uma possível explicação para este facto é a de que pode ocorrer retenção do S, na forma de sulfato de potássio ou sódio, nos ciclones quando a quantidade de biomassa aumentou, enquanto que nos ensaios efetuados maioritariamente com carvão o S foi libertado na forma de SO_2 pelos gases de exaustão, sendo a fixação como sulfato nas cinzas produzidas no LF pouco significativa. O aumento de P_2O_5 nas cinzas de ciclone à medida que a proporção de biomassa aumenta foi bastante significativo, especialmente nos ensaios realizados com PP e BA. Salienta-se que o teor de P_2O_5 aumentou sobretudo no 2Cic, atingindo os 25 % no ensaio de mono-combustão. Tal como no caso do S, a retenção de P nos ciclones pode igualmente dever-se à formação de fosfatos de potássio, sendo a maior proporção no 2Cic uma indicação de um grau elevado de volatilização de P e K.

A incerteza expandida associada às mensurandas das Figuras 7.8 a 7.10 não foi ilustrada nos gráficos para facilitar a interpretação dos mesmos. Nas CL, a incerteza variou entre 13 % e 40 %, no 1Cic variou entre 12 % e 20 %, no 2Cic variou entre 12 % e 19 % e na MP entre 23 % e 32 % (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$).

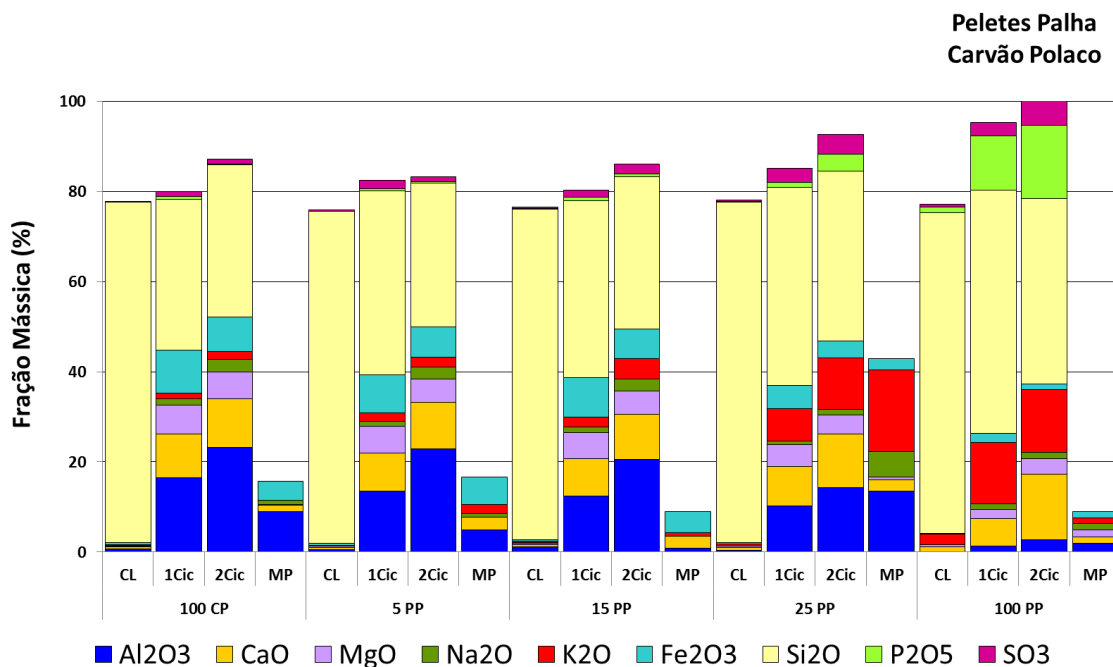


Figura 7.8. Composição das CL, 1Cic, 2Cic e MP, para ensaios com PP/CP

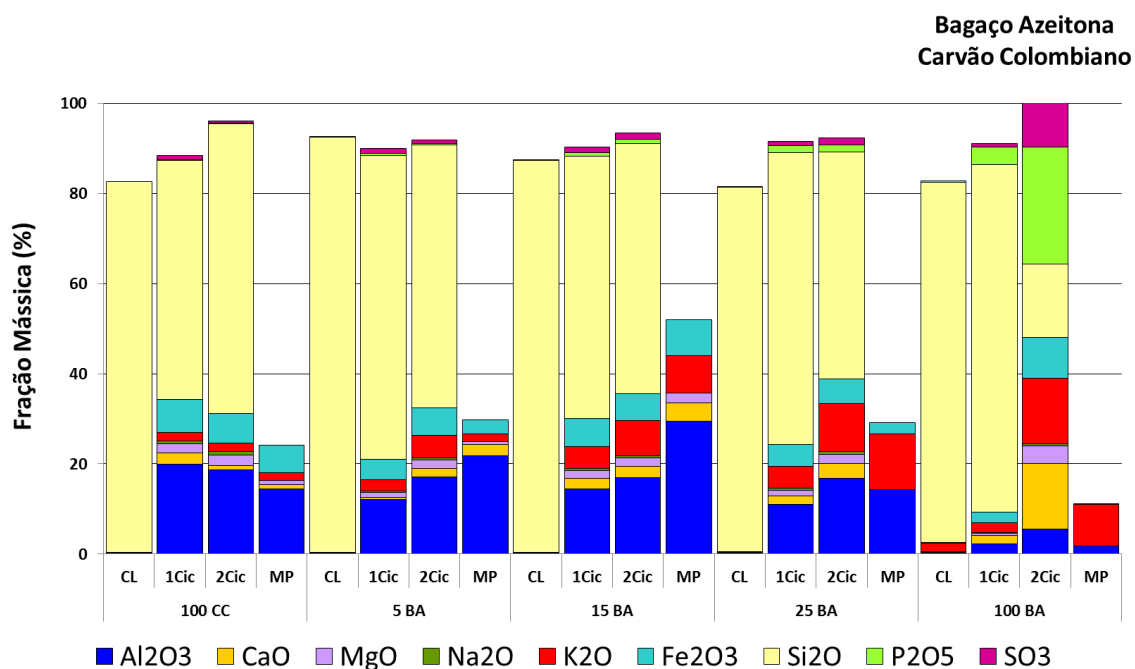


Figura 7.9. Composição das CL, 1Cic, 2Cic e MP, para ensaios com BA/CC

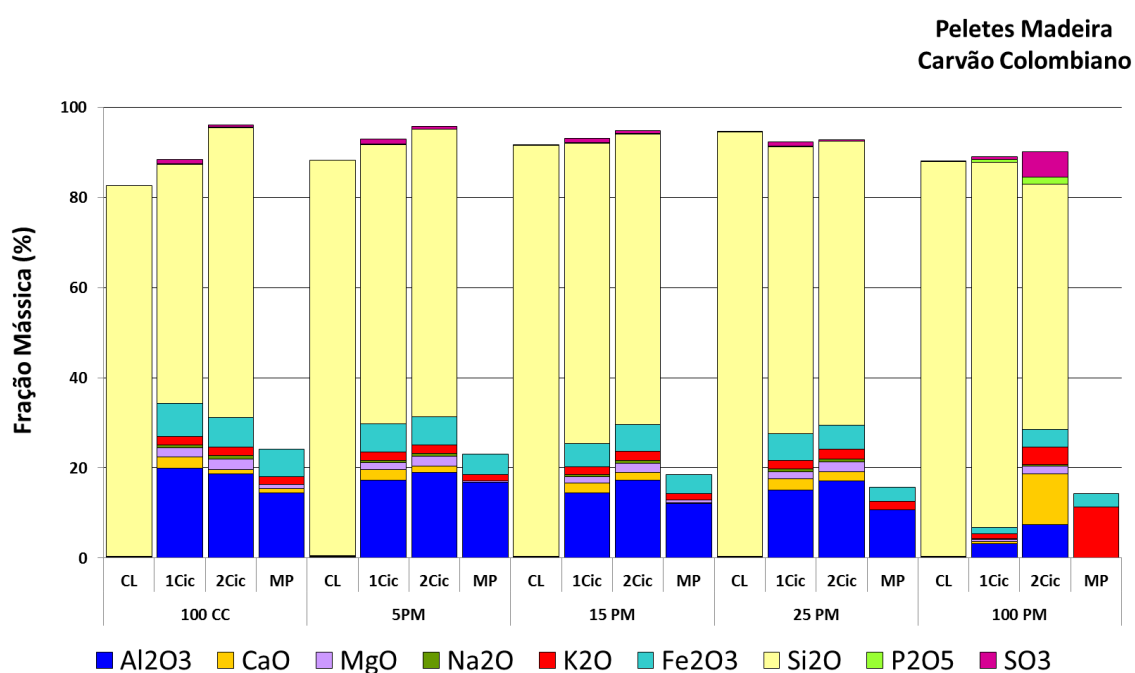


Figura 7.10. Composição das CL, 1Cic, 2Cic e MP, para ensaios com com PM/CC

7.2.3. Situações problemáticas e correlação com a composição química das cinzas

Durante a realização dos ensaios de mono-combustão de PP e co-combustão com percentagens mássicas de PP elevadas foram utilizadas temperaturas baixas para prevenir problemas de fluidização, habitualmente associados à biomassa herbácea, com elevados teores de Si e K. Ainda assim, verificou-se a formação de aglomerados. Nos ensaios com 25 % de PP surgiram indícios de início de aglomeração (i.e., temperatura do leito heterogénea), e por isso a temperatura do leito foi mantida próxima de 769 °C. No ensaios com 100 % de PP, a temperatura do leito foi ainda mais baixa, cerca de 700 °C, mas ainda assim verificou-se a formação de aglomerados com cerca de 3 cm de diâmetro. Heizel *et al.* (1998) durante a co-combustão de 25 % de biomassa herbácea e 75 % carvão, num sistema pulverizado depararam-se também com um decréscimo da temperatura de fusão das cinzas, no entanto, tal não ocorreu com outro tipo de biomassas.

Na Figura 7.11 apresentam-se imagens ampliadas (20 x), das CL do ensaio realizado com 100 % PP, obtidas num microscópio digital de luz incidente e transmitida, da Bresser. Na figura é possível observar partículas de cinza com um aspeto fundido e partículas de areia agregadas, aparentemente devido à presença de cinza fundida.

É provável que a formação de aglomerados tenha ocorrido devido à elevada presença de SiO₂ e K₂O nas cinzas das PP. A análise das PP permitiu verificar que a matriz deste combustível, em base de cinza, tem cerca de 46 % de SiO₂ e 27 % de K₂O na sua constituição, o que indica a possibilidade de formação de silicatos de potássio no leito que fundem a baixas temperaturas. Por outro lado, a presença de CaO, óxido que de acordo com o diagrama ternário CaO-Si₂O-K₂O (Figura 4.1) permite aumentar a temperatura de fusão das cinzas, era de apenas 9 % na base de cinzas de PP.

Durante o ensaio de mono-combustão realizado com BA, a temperatura do leito foi mantida abaixo dos 770 °C para evitar problemas de aglomeração do leito, devido à presença de elevados teores de K. Apesar de, nestas condições não ter ocorrido aglomeração significativa do leito, verificou-se um aumento da granulometria das partículas do leito e observou-se a formação de alguma agregação friável entre partículas, o que sugere a ocorrência de alguma sinterização, tal como pode ser observado na Figura 7.11.

O comportamento das cinzas observado pode ser explicado pela composição do BA na base de cinza, ou seja, cerca de 52 % de K₂O, apenas 3 % de SiO₂ e 8 % de CaO. Ao contrário do que provavelmente ocorreu durante a combustão das PP, a formação de silicatos de potássio, com

baixo ponto de fusão, a partir dos constituintes minerais da cinza de combustível estava limitada pelo reduzido teor de Si. Provavelmente, este facto limitou a formação de aglomerados de maior dimensão durante o período de tempo em que decorreu o ensaio. Durante os ensaios de co-combustão realizados com BA, às temperaturas utilizadas, não se verificaram problemas.



Figura 7.11. Imagens de CL (ampliadas 20 x) do ensaio realizado com 100 % de PP e 100 % BA

No caso das PM, os ensaios de combustão e co-combustão decorreram sem que se tenha observado problemas de aglomeração do leito. Este comportamento das cinzas era expectável, tendo em consideração o reduzido teor de cinzas deste combustível, assim como a sua composição na base de cinza: 29 % de CaO, 12 % de K₂O e 19 % de Si₂O.

Os problemas relacionados com as cinzas, observados durante os ensaios de mono-combustão de PP e BA, são consistentes com a composição das cinzas destes combustíveis, que se afastam dos limites seguros de concentração; mais de 15 % de Ca e menos de 7 % de K (na base de cinza), definidos na literatura (Oberberger *et al.*, 2006) para a fração mássica de Ca e K na biomassa. De facto, nas PP, o teor em Ca era apenas de 6 % e o de K era de 23 %, na base de cinza. No BA, na base de cinza, o teor em Ca era igualmente de 6 % e o de K era 43 %.

Nas PM, o teor em Ca, na base de cinza, era de 21 % e do K era de 10 %, verificando-se que o valor limite de 7 % de K na cinza era ligeiramente excedido. Contudo, provavelmente devido ao reduzido teor de cinzas das PM (0,4 %), o teor de Ca superior a 15 % e o reduzido excesso de K, não se verificaram problemas com as cinzas durante os ensaios realizados no LF com este combustível.

Os ensaios de co-combustão realizados com as biomassas problemáticas, nomeadamente as PP e BA, evidenciaram que a tendência para a sinterização, e no limite a aglomeração do leito, podem ser mitigadas através da co-combustão com carvões. Porém, no caso da co-combustão de CP com 25 % de PP, verificou-se que, apesar de os problemas de aglomeração terem sido mitigados, não

foram completamente inibidos. Neste caso, foi necessário manter uma temperatura de combustão no leito inferior a 800 °C para evitar aglomeração severa, e mesmo assim, observaram-se alguns indícios de sinterização.

7.3. Estudo do comportamento das cinzas e elementos inorgânicos no LF

7.3.1. Balanços de massa e partição das cinzas

Para cada ensaio de combustão e co-combustão efetuou-se um balanço de massa de cinzas, tendo em consideração a massa de entrada de cinzas de combustível e a massa de areia, assim como a massa de saída dos vários fluxos de cinza do LF, de acordo com a equação 5.1. A partição das cinzas pelos quatro fluxos de cinzas foi avaliada de acordo com as equações 5.3 a 5.6.

A massa de cinzas dos ciclones foi corrigida deduzindo a perda de massa após calcinação a 750 °C. A massa total de MP foi estimada tendo em consideração a concentração emitida, em mg/Nm³ de gás, durante os ensaios de combustão ou co-combustão e o caudal de gases formado. As emissões de MP foram medidas na conduta de exaustão, após a saída dos ciclones, sem qualquer outro dispositivo de tratamento de gases.

Na Tabela 7.4 apresentam-se os resultados dos balanços de massa e da partição de cinzas dos 14 ensaios efetuados no LF, assim como a incerteza expandida associada a cada mensuranda.

A avaliação da incerteza associada à recuperação da massa de cinzas foi relevante na medida em que permitiu avaliar (neste caso para um nível de confiança de aproximadamente 99,7 %) se eventuais afastamentos de 100 % das recuperações de massa de cinzas se podiam atribuir às incertezas da medição, presença de contaminantes ou dificuldades associadas à recolha de cinzas em zonas de difícil acesso do reator, nomeadamente condutas de gases. Esta avaliação permitiu igualmente que se efetuasse uma apreciação mais robusta dos balanços de massa dos elementos inorgânicos estudados e a sua partição nos fluxos de cinzas.

Nos ensaios realizados na primeira instalação de LF, a recuperação da massa de cinzas, R_{Cinza} , variou entre 96 % e 107 %, exceto no caso da mono-combustão das PP, em que R_{Cinza} foi de apenas 79 %.

Tabela 7.4. Recuperação da massa de cinzas (R_{Cinza}) e partição da massa de cinzas ($w_{Saída_{XYZ}}$) dos ensaios de combustão e co-combustão realizados no LF e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 99,7 %, $k=3$)

	100 CP	5 PP	15 PP	25 PP	100 PP
$w_{Saída_{CL}}$ (%)	90 ± 3	97 ± 3	86 ± 2	103 ± 3	74 ± 3
$w_{Saída_{1Cic}}$ (%)	8,9 ± 0,2	8,9 ± 0,2	7,9 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,9 ± 0,1
$w_{Saída_{2Cic}}$ (%)	1,37 ± 0,03	1,41 ± 0,03	1,16 ± 0,02	0,79 ± 0,03	0,25 ± 0,03
$w_{Saída_{MP}}$ (%)	0,42 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,93 ± 0,02	0,49 ± 0,01	1,42 ± 0,04
R_{Cinza} (%)	101 ± 3	107 ± 3	96 ± 2	107 ± 3	79 ± 3

	100 CC	5 BA	15 BA	25 BA	100 BA
$w_{Saída_{CL}}$ (%)	97 ± 1	98 ± 1	98 ± 1	95 ± 1	99 ± 1
$w_{Saída_{1Cic}}$ (%)	1,97 ± 0,01	2,55 ± 0,02	3,11 ± 0,02	2,71 ± 0,02	3,01 ± 0,02
$w_{Saída_{2Cic}}$ (%)	0,349 ± 0,004	0,320 ± 0,003	0,355 ± 0,004	0,311 ± 0,004	0,19 ± 0,01
$w_{Saída_{MP}}$ (%)	0,149 ± 0,001	0,0627 ± 0,0004	0,0758 ± 0,0005	0,0565 ± 0,0004	0,281 ± 0,002
R_{Cinza} (%)	99 ± 1	101 ± 1	102 ± 1	98 ± 1	102 ± 1

	5 PM	15 PM	25 PM	100 PM
$w_{Saída_{CL}}$ (%)	94 ± 1	97 ± 1	100 ± 1	98 ± 1
$w_{Saída_{1Cic}}$ (%)	2,32 ± 0,02	2,62 ± 0,02	2,38 ± 0,02	1,65 ± 0,01
$w_{Saída_{2Cic}}$ (%)	0,354 ± 0,004	0,420 ± 0,004	0,345 ± 0,004	0,087 ± 0,005
$w_{Saída_{MP}}$ (%)	0,0433 ± 0,0003	0,107 ± 0,001	0,123 ± 0,001	0,0105 ± 0,0001
R_{Cinza} (%)	97 ± 1	100 ± 1	102 ± 1	100 ± 1

Mesmo considerando a incerteza expandida associada à R_{Cinza} , na maioria dos ensaios realizados com PP/CP não foi possível fechar completamente o balanço de massa de cinzas. No entanto, as recuperações de cinza obtidas foram de 100 ± 10 % (exceto no ensaio com 100 % de PP), sendo valores bastante aceitáveis, dadas as dificuldades associadas à recuperação de cinzas neste tipo de instalações. Problemas relacionados com o fecho dos balanços de massa de cinzas estão documentados na literatura. Por exemplo, Piotrowska *et al.* (2010) obtiveram recuperações que variaram entre 37 % e 160 % num sistema de LF. Llorente *et al.* (2006) durante a mono-combustão de biomassa num LFB à escala piloto obtiveram recuperações de cinzas entre 100 ± 9 % e 100 ± 12 %, o que justificaram pela deposição de cinzas por gravidade nas condutas de gases ou retenção de cinzas em superfícies de troca de calor. A deficiente recuperação, R_{Cinza} ,

no ensaio realizado apenas com PP, justifica-se pela presença de compostos fundidos no leito, o que dificultou a recuperação da totalidade das cinzas, e obrigou a uma limpeza posterior do reator. Nos nove ensaios realizados na segunda instalação de LF, a recuperação de cinzas apresentou valores mais próximos de 100 %, i.e., entre 100 ± 5 %.

As diferenças observadas na dimensão da incerteza associada à R_{Cinza} em ambas as instalações pode ser justificada pela massa de areia e de CL pesadas. Apesar de a massa de areia e de CL dos ensaios efetuados na primeira instalação ser aproximadamente 1/5 das massas pesadas na segunda instalação, a balança utilizada foi a mesma, o que significa, que em termos relativos, a contribuição da incerteza associada a esta etapa foi mais elevada nos ensaios realizados na primeira instalação. Salienta-se que a avaliação do balanço de incertezas permitiu identificar quais as fontes de incerteza que mais contribuíram para a incerteza combinada da recuperação de cinzas, nomeadamente, a incerteza associada à massa de areia e de CL, as quais foram efetuadas numa balança analógica, existente junto à instalação de LF, cuja menor divisão da escala é 0,1 kg (Teixeira *et al.*, 2012^b).

Os resultados da partição de cinzas pelos quatro fluxos de saída evidenciaram que a maior fração fica retida nas CL, o que é justificado pela elevada quantidade de areia utilizada como material de leito, comparativamente com a massa total de cinzas produzidas.

Na primeira instalação de LF, onde se realizaram os ensaios com PP e CP, a percentagem de cinzas retidas no 1Cic variou entre 2,8 % e 8,9 %, enquanto que na segunda instalação, a retenção de cinzas no 1Cic variou aproximadamente entre 1,7 % e 3,1 %. É possível que a diminuição da percentagem de cinzas no 1Cic se deva, em parte, ao facto de a segunda instalação possuir maior altura, o que pode ter favorecido uma maior retenção de areia e cinzas no interior do reator de LF, diminuindo assim a elutrição. Como a presença de inqueimados confere menor densidade às partículas, sendo mais facilmente elutriadas, a diminuição do teor dos mesmos na segunda instalação (Figura 7.12) poderá ter igualmente contribuído para uma menor percentagem de cinzas nos ciclones.

De um modo geral, é possível estabelecer uma relação entre a percentagem de cinzas retidas no 1Cic e no 2Cic. Observou-se que nos ensaios de combustão de carvão e co-combustão de biomassa e carvão, a massa de cinzas retidas no 2Cic variou entre 11 e 18 % da massa de cinzas retidas no 1Cic (exceto no caso do ensaio realizados com 25 % de PP, em que o valor foi de 28 %). Para os ensaios de combustão de biomassa, a percentagem de cinzas retidas no 2Cic variou entre

5 e 11 % das cinzas retidas no 1Cic, o que pode estar relacionado com a dimensão das partículas de cinzas. Durante os ensaios de combustão com biomassa, as partículas de cinzas formadas tinham uma dimensão menor, eram mais facilmente transportadas pelo fluxo de gases, escapando do 2Cic com o fluxo de gases de exaustão. Esta hipótese está de acordo com a observação de um aumento da massa de MP nos ensaios realizados apenas com PP e BA.

7.3.2. Perdas por ignição nas cinzas

Uma das principais características dos sistemas de LF sem recirculação de cinzas é a presença de material inqueimado nas cinzas volantes devido à combustão incompleta (Teixeira *et al.*, 2011). O teor de inqueimados é estimado após calcinação das cinzas, e designa-se habitualmente por perda de massa por ignição. A Figura 7.12 ilustra a variação das perdas de massa por ignição (PI), após calcinação a 750 °C, das diferentes cinzas recolhidas nos ciclones. A perda de massa das cinzas provenientes dos ensaios de mono-combustão com carvão foram as mais elevadas, embora nos ensaios de co-combustão também se tenham observado valores de PI consideráveis.

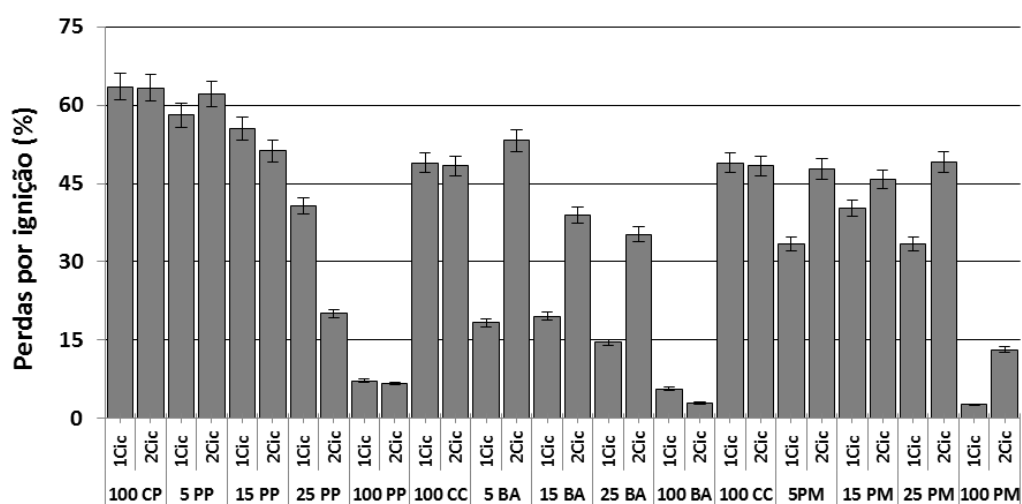


Figura 7.12. Perdas de massa por ignição (%) nas cinzas de 1Cic e 2Cic e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)

Nos ensaios de mono-combustão de carvão e co-combustão verificou-se as PI variaram entre 20 a 60 %. Os ensaios de mono-combustão de carvão foram os que em geral apresentaram valores de

PI mais elevados, enquanto que nos ensaios de mono-combustão de biomassa a PI foi geralmente inferior a 7 %.

No caso dos ensaios de mono-combustão de biomassa, a reduzida PI revela uma combustão mais eficiente do que com carvão, o que se deveu ao elevado teor de matéria volátil da biomassa, que resulta numa combustão mais rápida e eficiente na parte inferior do *freeboard*.

Nos ensaios de co-combustão efetuados com BA/CC e PM/CC verificou-se que a PI foi sempre superior nas cinzas do 2Cic. Tal facto pode estar relacionado com a menor densidade das partículas contendo carbono inqueimado, formadas durante a fase de desvolatilização, o que facilita o transporte das mesmas para fora da zona de combustão, resultando numa combustão incompleta.

As cinzas dos ensaios de combustão de PP e co-combustão de PP/CP apresentaram geralmente PI superiores às das cinzas de combustão de CC e co-combustão de BA/CC e PM/CC. Provavelmente este fenómeno deveu-se ao facto da primeira instalação de LF ter menor altura, resultando em tempos de residência do combustível no interior do reator menores do que na segunda instalação. Além disso, como foram utilizadas menores quantidades de areia na primeira instalação, a transferência de calor para as partículas de combustível foi inferior nos ensaios realizados nesta instalação. Este fenómeno é mais relevante em ensaios com carvão, porque, comparativamente com a biomassa, a sua combustão foi mais difícil devido ao maior teor de carbono fixo e menor teor de voláteis.

Apesar dos balanços de massa de cinza e de elementos inorgânicos terem sido efetuados considerando a massa de cinza após calcinação, a influência da elutriação das cinzas pode afetar de forma significativa o comportamento dos elementos que constituem as cinzas. A presença de carbono inqueimado muito poroso origina a formação de partículas de baixa densidade, cuja matriz contém matéria mineral. Assim, os minerais que supostamente deveriam permanecer nas cinzas de leito podem ser encontrados nas cinzas volantes devido à elutriação intensa. A título de exemplo refere-se o comportamento do Al na PP e CP. A análise química fracionada revelou que o Al apenas foi extraído em meio ácido, comportando-se como um elemento não reativo. Contudo foi encontrado Al em quantidades significativas nas cinzas dos ciclones, provavelmente devido à elutriação. Para além disso, a presença de matéria carbonosa pode dar origem à formação de carbonilos de metais, ou formação de metal puro em condições redutoras, cuja extensão é difícil conhecer (Lopes, 2002), não sendo por isso abordado neste estudo.

7.3.3. Balanços de massa e partição dos elementos inorgânicos

Realizaram-se balanços de massa para sete dos elementos inorgânicos presentes no combustível. As recuperações dos elementos inorgânicos, R_{EI} , e a respetiva incerteza, para um nível de confiança de aproximadamente 99,7 %, está ilustrada nas Figuras 7.13 a 7.15. Tal como pode ser observado nestas figuras, para a maioria dos elementos estudados, a incerteza expandida associada a cada mensuranda permite justificar, em muitos balanços de massa, o afastamento dos 100 %.

No ensaio de mono-combustão de PP, mesmo tendo em consideração a incerteza, verificou-se que a recuperação de Ca, Mg, K e Si ocorreu por defeito, o que pode estar relacionado com a perda de massa de cinzas, devido à formação de aglomerados, tal como abordado anteriormente no ponto 7.3.1.

Quanto mais afastado de 100 % é o balanço de massa de cinzas, maior é a dificuldade em fechar o balanço de massa de elementos inorgânicos, tal como se verifica para o Ca e K no ensaio com 5 % de PP, para o K, no ensaio com 15 % de PP, e para o Al, Ca, Mg e Fe, no ensaio com 25 % de PP. Por outro lado, o ensaio realizado com 100 % de CP foi aquele em que o balanço de massa de cinzas mais se aproximou dos 100 %, o que se refletiu positivamente no balanço de massa de elementos inorgânicos.

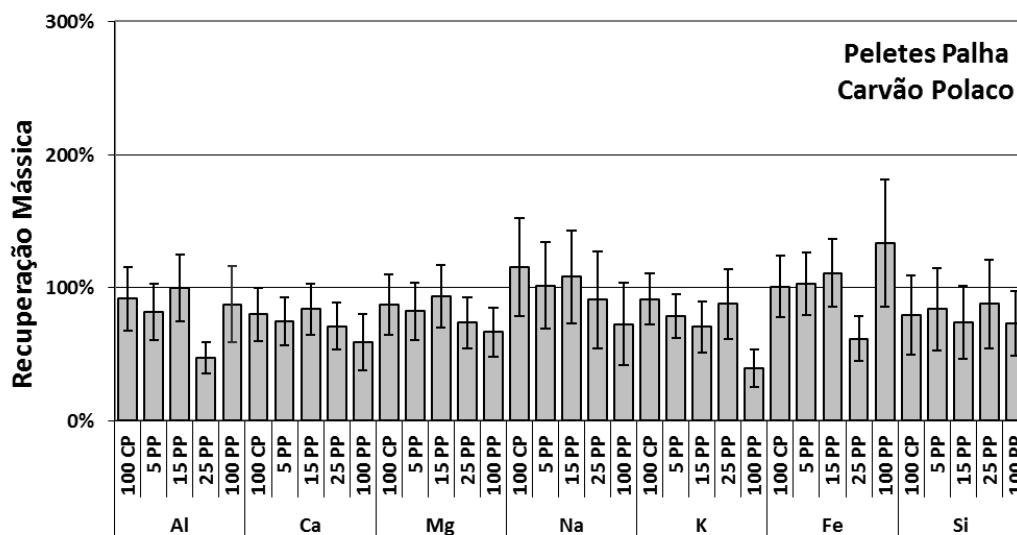


Figura 7.13. Recuperação mássica de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si durante os ensaios realizados com PP/CP e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)

Em parte, as deficientes recuperações observadas podem ainda dever-se a problemas de heterogeneidade associados à alimentação do combustível nos ensaios de co-combustão. Este facto é especialmente relevante quando a proporção de biomassa aumenta, uma vez que a mistura dos combustíveis é efetuada *à priori*, e um único sistema de alimentação é posteriormente utilizado. Se no ensaio com 25 % PP, a proporção de PP introduzida pelo alimentador no LF for superior a 25 % (m/m), é provável que ocorram alterações na concentração dos elementos introduzidos no LF, sendo expectável que estas diferenças sejam tanto mais evidentes, quanto maior forem as diferenças de fração mássica dos elementos nos combustíveis, tal como ocorre para o Al e Fe nas PP e CP, e em menor proporção com o Ca e Mg.

Nos ensaios realizados com BA/CC as incertezas permitiram fechar o balanço de massa da maioria dos elementos inorgânicos. No entanto, pelos motivos anteriormente apresentados, ainda se verificaram algumas exceções. A recuperação do Al no ensaio com 25 % de BA foi incompleta, enquanto que, a recuperação de Ca nos ensaios com 100 % de CC, 5 % e 15 % de BA foi obtida por excesso, assim como, a recuperação de K no ensaio com 5 % de BA e Fe nos ensaios com 15 % e 100 % de BA. No que se refere ao Fe existe a possibilidade de ter ocorrido alguma contaminação com óxidos do aço refratário da instalação de LF. Relativamente ao Ca, pode ter ocorrido alguma contaminação, não se tendo conseguido apurar a causa da mesma.

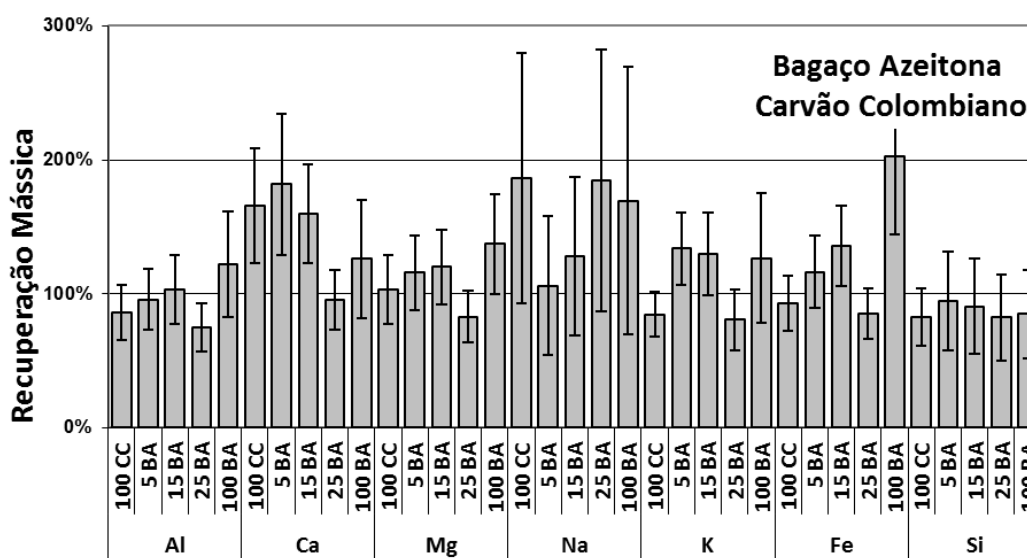


Figura 7.14. Recuperação mássica de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si durante os ensaios realizados com BA/CC e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)

Nos ensaios realizados com PM/CC, os balanços de massa sugerem que, além da contaminação com Ca, ocorreu igualmente contaminação com Na e K, especialmente durante o ensaio de combustão apenas com PM. Como foram utilizados vários combustíveis na mesma instalação de LF, e tendo em consideração a elevada variabilidade dos teores dos elementos nos diferentes combustíveis, a contaminação observada neste caso pode ser justificada pelo reduzido teor de cinzas das PM.

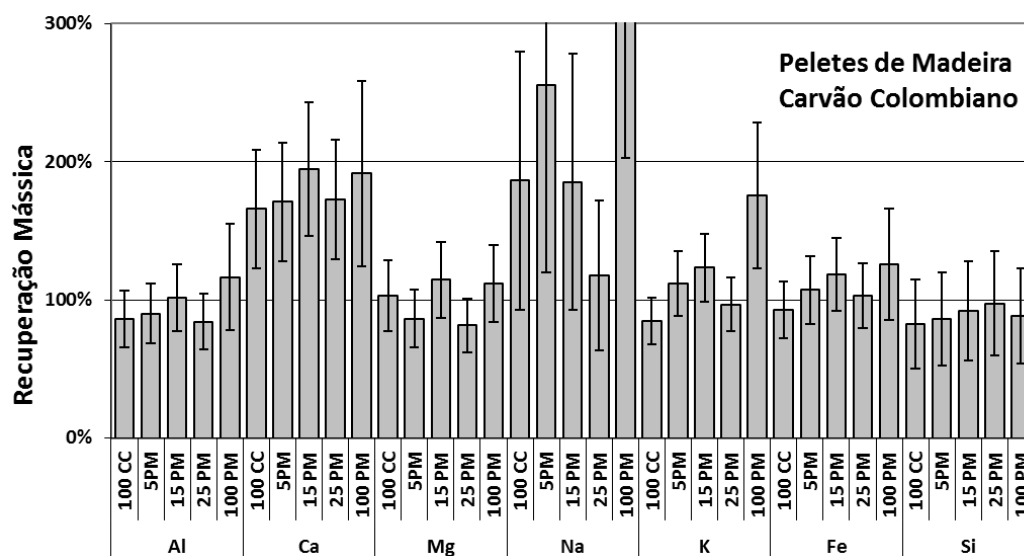


Figura 7.15. Recuperação mássica de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si durante os ensaios realizados com PM/CC e respetiva incerteza expandida (nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k=2$)

Tendo em atenção que para grande parte dos elementos em estudo, os balanços de massa apresentaram valores aceitáveis, normalizou-se a 100 % a recuperação de cinzas e estimou-se a partição dos elementos pelos vários fluxos de cinzas (Teixeira *et al.*, 2011). A percentagem relativa da fração de cada elemento presente nos quatro fluxos de cinzas está ilustrada nas Figuras 7.16 a 7.18.

Pela observação destas figuras pode-se concluir que a fração de elementos presente na MP foi geralmente pouco significativa. Observou-se que a retenção dos elementos nas cinzas do leito, na primeira instalação de LF, diferiu significativamente da retenção dos elementos na segunda instalação de LF, tendo-se verificado que a retenção nas cinzas de leito dos elementos foi maior no caso da segunda instalação.

Nos ensaios de PP/CP, o aumento da substituição de CP por PP, resultou geralmente num aumento da fração de elementos constituintes das cinzas no leito, e consequentemente a fração

dos mesmos elementos diminuiu nos ciclones. É provável que tal se deva a uma maior eficiência da combustão, resultando na diminuição da elutriação de partículas de combustível inqueimadas contendo matéria mineral.

Apesar da análise química fracionada ter revelado que a maior parte do K nas PP era reativo, a sua presença não se limitou às cinzas de ciclone e MP, existindo em grande proporção (40 a 74 %) nas cinzas do leito. Tal observação sugere que o K não foi completamente volatilizado e transportado pelo fluxo de gases, reagindo no leito e dando origem a fenômenos de aglomeração das cinzas e areia do leito, nos casos em que a quantidade de matéria mineral proveniente das PP era mais elevada.

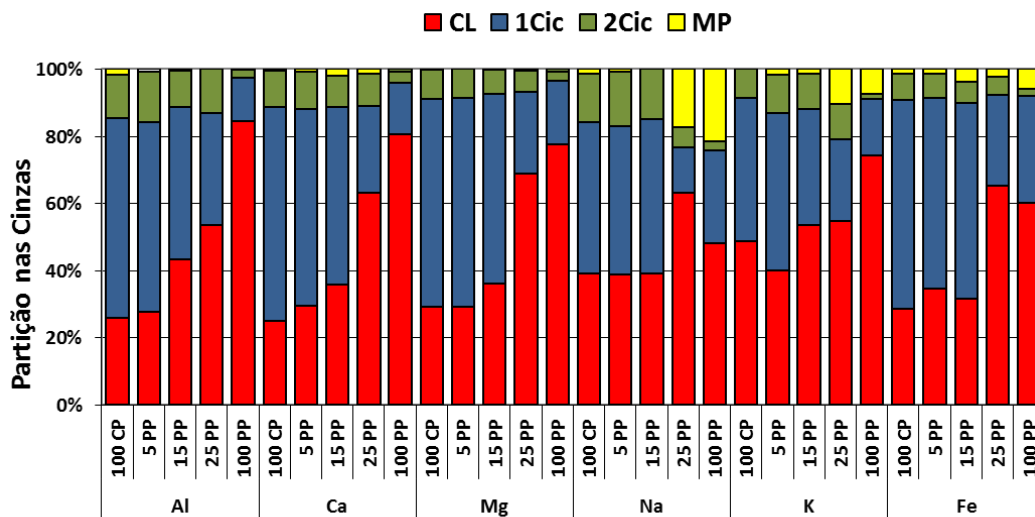


Figura 7.16. Partição do Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si entre as CL, 1Cic, 2Cic e MP, durante os ensaios realizados com PP/CP

Nos ensaios com PP/CP distinguiu-se uma presença significativa de Na e K na MP dos ensaios realizados com 25 % de PP e 100 % de PP, o que pode ser justificado pela elevada reatividade destes elementos na palha (Figuras 7.1 e 7.2). Dada a presença de S e Cl reativo nas PP (Figura 7.3), o Na e K podem formar cloretos e sulfatos que volatilizam durante a combustão e condensam à medida que o gás arrefece, formando pequenas partículas que escapam aos ciclones formando as MP emitidas. Este processo foi mais evidente na primeira instalação, o que poderá ter estado relacionado com a menor altura do leito, o que em parte limitou a fixação de K e Na nas CL. De acordo com a análise química fracionada, o Fe não foi identificado como

elemento reativo nas PP e no CP, no entanto, surgiu na MP, o que se pode dever a contaminações com origem na superfície de aço do LF.

Nos ensaios de BA/CC, com a substituição de CC por BA, o teor em K no sistema de LF aumentou significativamente devido à elevada concentração deste elemento no BA. Apesar de o K, no BA, ter sido identificado como um elemento bastante reativo (Figura 7.1 e 7.2), a sua presença nas cinzas volantes e na matéria particulada, no ensaio realizado apenas com BA, foi reduzida, verificando-se que a maioria do K se fixou nas cinzas do leito. Salienta-se que a retenção de K nas cinzas do leito aumentou 40 % entre o ensaio efetuado com 25 % de BA e 100 % de BA, o que pode estar relacionado com as reações entre o K e a areia do leito.

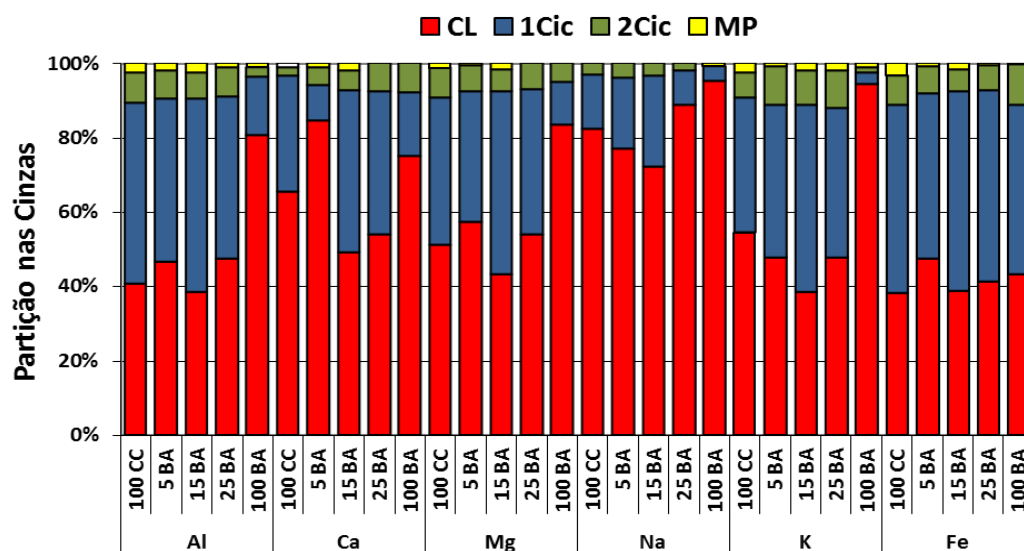


Figura 7.17. Partição do Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si entre as CL, 1Cic, 2Cic e MP, durante os ensaios realizados com BA/CC

A partição do Fe nos ensaios com BA/CC apresentou um comportamento diferente dos restantes elementos, i.e., a retenção nas cinzas do leito não variou substancialmente com o aumento da fração mássica de BA. É possível que tal tenha ocorrido porque cerca de 30 % do Fe, no BA, era reativo (Figura 7.1 e 7.2), ou devido a possíveis contaminações, tal como referido para as PP/CP.

Nos ensaios realizados com PM/CC não se encontraram diferenças significativas na partição dos elementos, à medida que a substituição de CC por PM aumentou, tal como observado na Figura 7.18. Conclui-se que a introdução de PM, até um máximo de 25 % (m/m), não influenciou significativamente a partição das cinzas. Este facto deveu-se ao reduzido teor de cinzas da

biomassa lenhosa, pelo que os elementos presentes nos vários fluxos de cinzas de co-combustão eram maioritariamente provenientes do carvão.

Apenas no ensaio realizado com 100 % de PM se verificou alteração na partição dos elementos pelos diferentes fluxos de cinzas. Observou-se uma maior retenção dos elementos nas cinzas do leito, o que pode ser atribuído a uma maior eficiência de combustão da biomassa comparativamente ao carvão, e portanto uma menor elutriação das partículas.

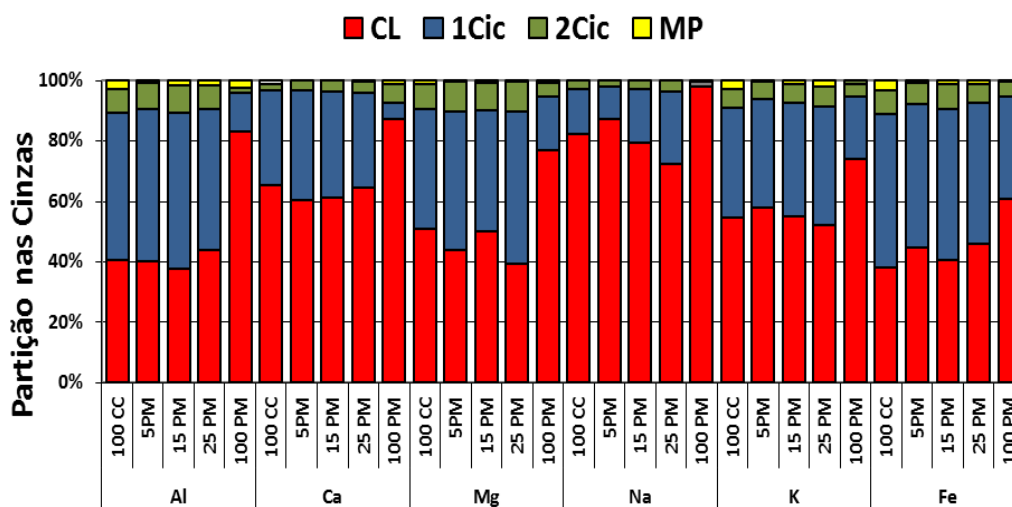


Figura 7.18. Partição do Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si entre as CL, 1Cic, 2Cic e MP, durante os ensaios realizados com PM/CC

Tal como ocorreu nos ensaios de BA/CC, observou-se em todos os ensaios realizados com PM/CC uma maior retenção de Ca e Na nas cinzas do leito ($\geq 50\%$). É possível que tal esteja relacionado com a reatividade destes elementos no BA e PM, tal como observado na Figura 7.1 e 7.2. Dada a reatividade do Ca e Na, estes elementos libertam-se facilmente da matriz do combustível e podem ter reagido no leito, dando origem à formação de silicatos de cálcio e sódio (Thy *et al.*, 2000; Risnes *et al.*, 2003). A formação de silicatos de cálcio durante a combustão com biomassa é referida na literatura e pode contribuir para a retenção de Ca no leito. A formação de compostos eutéticos ternários, com baixas temperaturas de fusão (540 °C), constituídos por $K_2O-Na_2O-Si_2O$, é igualmente referenciado na literatura (Risnes *et al.*, 2003) e pode justificar a retenção de Na no leito.

Deste estudo, salienta-se, no entanto, que devido à elevada elutriação de partículas na instalação de LF, tal como referido no ponto 7.3.2, é difícil estabelecer uma relação direta entre a

reatividade dos elementos determinada pela análise química fracionada e a partição dos elementos pelos quatro fluxos de cinza, uma vez que a elutriação altera os equilíbrios termodinâmicos.

7.3.4. Enriquecimento dos elementos inorgânicos nas cinzas

O fator de enriquecimento (FE) do Ca, Mg, Na, K e Fe foi estimado tendo como elemento de referência o Al (Teixeira *et al.*, 2011). Os resultados obtidos e a respectiva incerteza estão ilustrados na Figura 7.19.

Uma das principais dificuldades associadas à avaliação do fator de enriquecimento foi a seleção do elemento de referência. De entre os elementos utilizados como elemento de referência, os mais comuns são o Fe, Ti e Al. Tendo em consideração que em muitas das amostras estudadas a concentração de Ti era inferior ao limite de quantificação e que havia suspeita de contaminação de Fe devido à instalação de LF, o elemento considerado mais adequado foi o Al.

Salienta-se, no entanto, que a utilização do Al como elemento de referência para o cálculo do FE, nos ensaios realizados, também apresentou algumas limitações. Nos ensaios de combustão efetuados apenas com biomassa, devido ao baixo teor de Al neste tipo de matriz, a utilização do Al como elemento de referência aumenta o grau de inexatidão dos FE. Outro problema relacionado com a utilização do Al deveu-se à presença significativa deste elemento na areia utilizada como material de leito (0,18 %). Por esta razão, a fração mássica de Al presente na areia teve de ser considerada no cálculo do fator de enriquecimento das cinzas, i.e., foi adicionada uma parcela à equação 3.1, correspondente à fração mássica de Al presente na areia.

Por outro lado, assumiu-se que o Al presente nos combustíveis não era volátil, o que pode não ser completamente verdade no caso do BA, visto que durante os ensaios da análise química fracionada se verificou que algum do Al era reativo. O estudo foi efetuado apenas para as cinzas de leito (CL) e cinzas do 1Cic e 2Cic, uma vez que, na MP, a fração mássica dos elementos em estudo e inclusivamente do elemento de referência se encontrou frequentemente abaixo dos limites de quantificação.

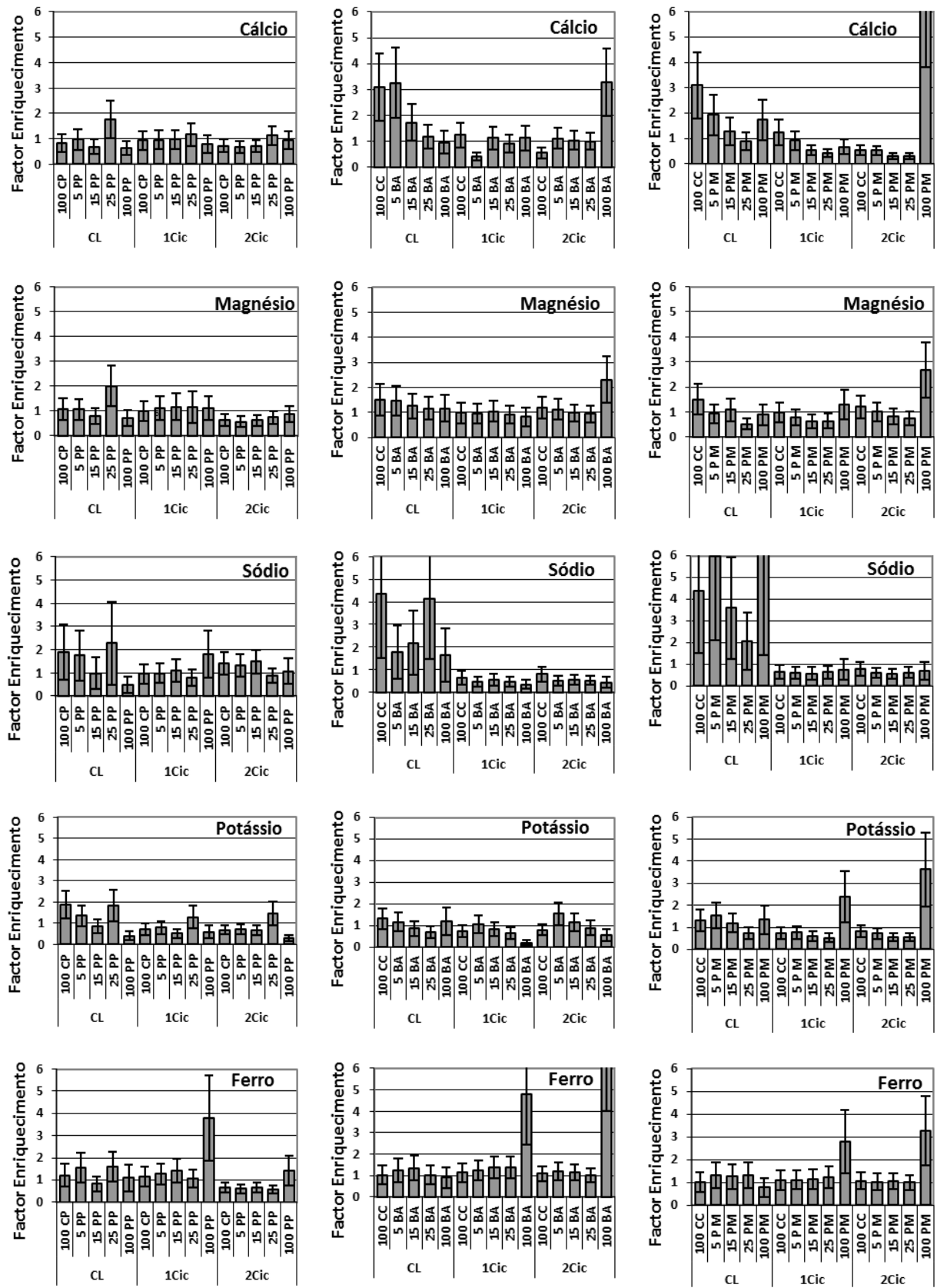


Figura 7.19. Fatores de enriquecimento dos elementos em três dos fluxos de cinzas durante os ensaios de combustão com PP/CP, BA/CC e PM/CC

Da análise da Figura 7.19. destacou-se o seguinte:

i. Enriquecimento do Ca e Mg nas cinzas do 2Cic dos ensaios de combustão com 100 % de BA e PM, o que pode estar relacionado com a reatividade destes elementos tal como constatado pela análise química fracionada, e a eventual formação de sulfatos e fosfatos de Ca e Mg. A presença de P é especialmente relevante no caso do BA, não apenas pela quantidade existente no combustível, mas também devido à elevada solubilidade do P em H₂O (75 % de P é solúvel em H₂O, a 25 °C). No caso das PM, cerca de 50 % do P foi solúvel em H₂O, e os teores de S e Cl foram inferiores aos limites de quantificação do método instrumental.

ii. Enriquecimento do Ca nas CL e o seu empobrecimento nas cinzas do 1Cic ou 2Cic, nos ensaios realizados com 100 % de CC, 5 % de BA e 5% de PM. Apesar de parte do Ca presente no CC ser reativo, este foi maioritariamente retido nas CL, provavelmente como CaSO₄, devido à presença significativa de S reativo no carvão (24 % do S foi solúvel em H₂O, a 25 °C).

iii. De um modo geral observou-se um enriquecimento do Na nas CL, nomeadamente nos ensaios de combustão e co-combustão realizados com 100 % de CC, 25 % de BA e em praticamente todos os ensaios com PM e, conseqüentemente verificou-se um empobrecimento de Na na maioria das cinzas de 1Cic e 2Cic. Esta retenção de Na nas CL pode eventualmente ser relacionada com a formação de compostos eutécticos ternários constituídos por K₂O-Na₂O-Si₂O, com baixas temperaturas de fusão, tal como referido no ponto 7.3.3.

iv. Empobrecimento ou reduzido enriquecimento do teor de Na e K em todos os fluxos de cinzas provenientes dos ensaios de combustão com 100 % de PP, o que pode ser relacionado com o facto de se terem formado aglomerados e de ter ocorrido incorporação destes elementos nos aglomerados. Estes elementos são frequentemente constituintes dos aglomerados formados no leito, especialmente o K, tal como pode ser observado na Figura 7.23 e Tabela 7.7.

v. Enriquecimento do K nas cinzas de 1Cic e 2Cic no ensaio com 100 % de PM, o que poderá estar relacionado com a elevada volatilidade do K e a ausência de uma matriz de cinza capaz de reter o K nas CL. A libertação de elementos inorgânicos para a fase gasosa durante a combustão de biomassa lenhosa, apesar da reduzida concentração em matéria mineral neste tipo

de biomassa comparativamente com os restantes tipos de biomassa, está de acordo com o mencionado na literatura (Lith *et al.*, 2008).

vi. Empobrecimento de K nas cinzas do 1Cic e 2Cic nos ensaios realizados com 100 % BA. No entanto, não se verificou um enriquecimento nas CL. Zevenhoven *et al.* (2003) verificaram que cerca de 60 % do K reativo, proveniente da biomassa, pode reagir com o material de leito durante a combustão, quando se utiliza areia. Isto significa que o K disponível (estimado pela análise química fracionada) para formar depósitos na zona de convecção dos gases pode estar sobrestimado. A partição do K reativo entre as CL e os ciclones, depende significativamente das características do combustível e material do leito utilizado. Por isso, apesar de a maioria do K presente no BA ser completamente solúvel em H₂O, não se verificou um enriquecimento de K em nenhum dos fluxos de cinza avaliados. Habitualmente é a disponibilidade de Si reativo proveniente do combustível, tal como ocorre no caso das PP, que dita a elevada retenção de K nas CL na forma de silicato de potássio (Blander *et al.*, 1997; Thy *et al.*, 2006^b). Contudo, o K pode igualmente reagir com o Si da areia, um processo que é no entanto mais lento, comparativamente com a velocidade das reações entre o Si e K proveniente da biomassa herbácea, tal como sugerido pelo comportamento das cinzas durante os ensaios de combustão das PP e BA. Durante a combustão de PP observou-se a formação de aglomerados que originaram a desfluidização do leito, enquanto que no caso da combustão do BA observou-se um aumento do diâmetro das partículas de areia e a formação de ligações frágeis entre partículas. Provavelmente, devido ao facto de a velocidade das reações entre o K e a areia ser lenta, a fixação do K nas CL foi limitada.

vii. Enriquecimento do Fe nas cinzas dos ciclones durante a combustão de biomassa, provavelmente com origem em contaminações por parte do reator.

7.4. Previsão teórica da formação de depósitos e aglomerados

Apesar das limitações identificadas no ponto 4, no que se refere à utilização de índices teóricos para prever a formação de depósitos, estes foram utilizados de forma criteriosa, uma vez que nem todos deverão ser aplicados a todos os combustíveis. Por exemplo, os índices baseados na composição das cinzas de carvões não devem ser aplicados a biomassas, da mesma forma que o diagrama ternário CaO-Si₂O-K₂O não deve ser usado para carvão (no carvão, habitualmente os

óxidos maioritários são o Si_2O e Al_2O_3). Relativamente aos ensaios de co-combustão, optou-se por utilizar o índice de fusibilidade das cinzas.

Com uma seleção adequada, no que se refere à formação de depósitos, a utilização de índices teóricos permite efetuar o rastreio de combustíveis problemáticos.

7.4.1. Índices baseados na composição química das cinzas

Alguns índices desenvolvidos para prever o comportamento dos carvões em termos de *slagging* e *fouling* foram aplicados aos carvões utilizados nesta dissertação (Teixeira *et al.*, 2012^a). Os resultados são apresentados na Tabela 7.5. Estes índices não foram aplicados às biomassas, nem às misturas, devido às limitações indicadas no ponto 4.

Tabela 7.5. Avaliação da tendência para *slagging* e *fouling* com base em índices teóricos

Combustível	$R_{b/a}$ (Eq. 4.1)	$R_{b/aSimp}$ (Eq. 4.2)	R_S (Eq. 4.3)	F_U (Eq. 4.4)	IFC (Eq. 4.5)
Carvão Polaco (CP)	Médio (0,5)	Médio (0,4)	Baixo (0,2)	Médio (1,4)	Elevado (1229 °C)
Carvão Colombiano (CC)	Baixo (0,2)	Baixo (0,2)	Baixo (0,1)	Baixo (0,6)	Médio (1241 °C)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7.5, o CP revelou sempre uma maior tendência para a formação de *slagging* e *fouling* do que o CC. A única exceção refere-se ao índice R_S , que além de considerar a composição de óxidos nas cinzas, também considera o teor em S. Os valores do IFC são semelhantes, o que significa que apesar de a classificação de ambos os carvões ser diferente, ambos os valores estão próximos do limite, e portanto não é expectável que existam diferenças acentuadas entre eles, no que se refere à tendência para *slagging*.

As diferenças observadas nos restantes índices podem ser justificadas pelo maior teor de metais alcalino-terrosos e menores teores de Si e Al no CP comparativamente ao CC. Nos carvões, a tendência para formar depósitos está relacionada com a elevada quantidade de óxidos básicos comparativamente com o teor de óxidos ácidos. Contudo, para as temperaturas utilizadas durante os ensaios de combustão de CP e CC, respetivamente, 818 °C e 850 °C, não se observaram diferenças no comportamento das cinzas.

7.4.2. Índice de fusibilidade

Na Figura 7.20 estão representados os valores dos IFC obtidos para cada combustível utilizado, assim como, para as misturas utilizadas, nomeadamente, 5 %, 15 % e 25 % de biomassa (Teixeira *et al.*, 2012^a). Pela observação da Figura 7.20 foi possível concluir que de um modo geral os resultados foram concordantes com os resultados experimentais obtidos durante os ensaios de combustão e co-combustão.

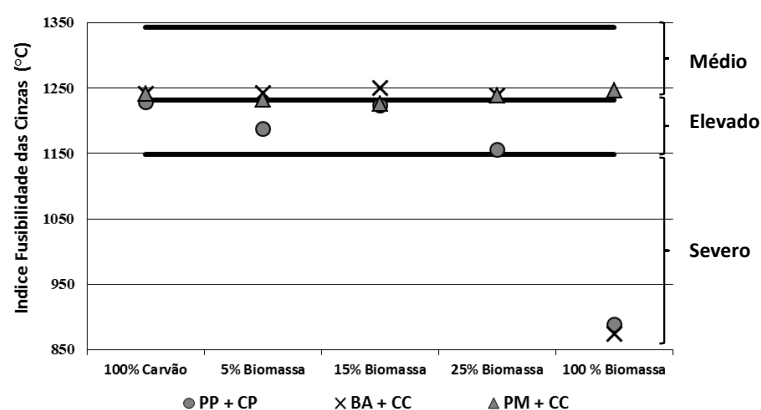


Figura 7.20. Índices de fusibilidade dos combustíveis e misturas de combustíveis

De acordo com os valores de IFC das PP e BA (respetivamente, 888 °C e 874 °C) é de esperar que estes combustíveis formem cinzas problemáticas durante a combustão. Os valores de IFC indicaram que, durante a combustão destes dois combustíveis, é provável que ocorra *slagging* severo. No caso dos ensaios com PP, o valor do IFC indicou que durante a co-combustão de 25 % de PP também era provável que ocorressem problemas durante os ensaios, o que de facto se verificou, e por isso os ensaios com 25 % de PP foram realizados a temperaturas inferiores a 800 °C. No ensaio de mono-combustão de BA verificou-se que a granulometria do material do leito aumentou, o que indicou algum grau de sinterização. De acordo com os valores de IFC, não era expectável que ocorressem problemas de *slagging* durante o ensaio de mono-combustão com PM, o que correspondeu aos resultados do ensaio.

Os valores do IFC para as misturas ensaiadas, nomeadamente 5 %, 15 % e 25 % de biomassa, indicaram que era possível controlar a tendência para a ocorrência de sinterização dos combustíveis problemáticos através das suas misturas com carvões. Contudo, a elevada tendência das cinzas das PP para fundirem a temperaturas baixas, comparativamente com as cinzas do BA,

foi evidenciada pelo baixo valor do IFC da mistura de 25 % de PP com o CP (i.e., 1156 °C), uma vez que o valor do IFC se encontrou próximo dos valores em que o *slagging* passa a ser classificado como severo. Tal como referido anteriormente, este resultado é coerente com os resultados experimentais.

Apesar de o valor da TID do BA ser bastante inferior ao valor da TID das PP (Tabela 7.1), verificou-se que o IFC de ambas as biomassas era semelhante porque a TH do BA era cerca de 200 °C mais elevada que a TH das PP. De facto, na literatura é referido que podem surgir problemas na previsão do comportamento das cinzas, através dos ensaios de fusibilidade de biomassas com elevados teores de silício, como é o caso da biomassa herbácea utilizada. Na realidade, durante a combustão, a fusão das cinzas pode iniciar-se a uma temperatura inferior à prevista pela TID observada durante o ensaio de fusibilidade. Aparentemente esta situação ocorre porque durante o aquecimento da pirâmide utilizada no ensaio de fusibilidade, se as cinzas que constituem a pirâmide apresentarem elevados teores de silício, pode formar-se uma estrutura rígida na periferia da pirâmide, mascarando a deteção da TID real (Natarajan *et al.*, 1998).

Considerando os resultados obtidos, pode concluir-se que é possível otimizar as misturas dos combustíveis a utilizar durante os ensaios de co-combustão, tendo em consideração as temperaturas de fusibilidade das cinzas. É possível diminuir a tendência para a ocorrência de *slagging* e aglomeração do leito através da mistura adequada de biomassas cuja temperatura de fusibilidade é baixa (biomassas que podem causar *slagging* ou aglomeração do leito), como é o caso das PP e BA, com combustíveis menos problemáticos, como por exemplo o CC e provavelmente as PM, com temperaturas de fusibilidade TID e TH mais elevadas.

7.4.3. Índices baseados na composição química da biomassa

Alguns dos índices sugeridos para avaliar a tendência para a formação de depósitos e aglomerados durante a combustão de biomassa em LF foram aplicados às biomassas em estudo, e os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 7.6. Salienta-se, no entanto, que para os índices desenvolvidos por Visser (2004), dado que estes se aplicam ao combustível, optou-se por calcular as frações molares em vez das frações mássicas, porque as reações dependem do número de moles de cada elemento. A mesma metodologia foi previamente seguida por Sommersacher *et al.* (2012). Para as PM, considerou-se para efeitos de estimativa o valor do limite de quantificação do S e do Cl nos cálculos.

Tabela 7.6. Avaliação da tendência para a formação de depósitos e aglomerados durante a combustão de biomassa em LF com base em razões molares dos elementos no combustível

Combustível	I_A (Eq. 4.6)	I_B (Eq.4.7)	I_X (Eq.4.9)	I_Y (Eq.4.10)	I_Z (Eq.4.11)
Peletes de Palha	2,13	5,40	3,69	6,65	1,34
Bagaço de Azeitona	3,42	3,78	(0,20)	5,54	0,04
Peletes de Madeira	0,17	0,80	0,44	0,85	1,22

Os valores calculados pelos I_A e I_B , que foram desenvolvidos por Visser (2004), mostraram-se coerentes com os resultados experimentais. Para as PP e BA, os valores obtidos para o I_A foram superiores a 1, o que significa que a fração molar de Na e K é superior à fração molar de S e Cl, sendo expectável que uma parte considerável dos elementos alcalinos não volatilize e fique retida no leito, o que irá contribuir para a sinterização ou aglomeração do mesmo. De acordo com o I_B , a elevada fração molar de Na, K e Si comparativamente com a fração molar de Ca, Mg e P, nas PP e BA, revelou igualmente uma elevada tendência destas biomassas para promoverem aglomeração. Por outro lado, a aplicação dos mesmos índices às PM revelou que estas têm uma tendência reduzida para aglomerar, uma vez que o valor obtido foi, em ambos os casos, inferior a 1.

Os I_X e I_Y revelaram-se adequados à previsão da tendência para a aglomeração e formação de depósitos, no caso das PP e PM. Para as PP, os valores obtidos foram superiores a 1, o que indica que esta biomassa tende a formar aglomerados, enquanto que para as PM se observou o inverso, o que está de acordo com os resultados experimentais. No que se refere ao BA, tal como já tinha sido constatado por Sommersacher *et al.* (2012), o I_X não se mostrou adequado, o que os autores justificaram pelo elevado teor de P neste combustível. A utilização do I_Y , por considerar o teor de P (e de K) revelou-se mais adequado.

O I_Z revelou-se inadequado para as biomassas em estudo. Sommersacher *et al.* (2012) já tinham verificado que, para valores inferiores a 2,5, a informação obtida pela fração molar Si/K era inconclusiva. De facto, o único valor que se aproximou dos resultados experimentais foi o das PP, na medida em se obteve um valor superior a 1, o que indica que provavelmente se irão formar silicatos de K que fundem a baixas temperaturas. Dada a complexidade dos mecanismos de aglomeração do leito, nomeadamente, no que se refere à interação entre o K e Si com o Ca, Mg e P, é provável que este índice apenas seja adequado para biomassa com elevado teor de K e Si reativo, na qual a fusão das cinzas é determinada pela formação de silicatos de K.

7.4.4. Utilização do diagrama de fases ternário CaO- Si₂O-K₂O

A composição das cinzas do leito (incluindo aglomerados) diferiu consideravelmente da composição das cinzas puras do combustível. A diferença deveu-se em parte à presença de partículas de sílica na zona do leito, assim como à partição da cinza e respetivos constituintes em diferentes zonas da instalação de LF, durante a combustão. Contudo, a utilização do diagrama de fases ternário CaO-Si₂O-K₂O, considerando a composição das cinzas de combustível puras, pode ser útil para prever *à priori* a tendência de alguns combustíveis para formar fases fundidas.

Uma das dificuldades associada à utilização de diagramas ternários prende-se com o facto de as cinzas serem constituídas por outros óxidos, que não estão representados no diagrama ternário. De acordo com a literatura, para se obterem previsões com alguma exatidão acerca das temperaturas de fusão, o somatório dos óxidos considerados no diagrama ternário, neste caso, CaO, Si₂O e K₂O, deverá ser superior a 90 % (Ohman *et al.*, 2000). Para as biomassas estudadas, este pressuposto não é alcançado, verificando-se que a soma dos três óxidos é de 73 % para as PP, 58 % para o BA e 55 % para as PM.

Tendo em conta esta limitação, optou-se por aplicar o diagrama apenas às PP, uma vez que neste combustível (na base de cinza) o somatório dos óxidos se apresenta mais próximo de 100 %. Após a normalização dos valores dos óxidos, considerando que o seu somatório seria 100 %, obtiveram-se teores em CaO de 11 %, de K₂O de 33 % e de Si₂O de 56 %. A representação destes valores no diagrama ternário (Figura 7.21) permitiu verificar que nesta região se formam silicatos de potássio e cálcio, cuja temperatura de fusão é de aproximadamente 900 °C. Pela observação do perfil de temperaturas do ensaio realizado apenas com PP (Figura 5.7), é possível constatar que na zona acima do leito as temperaturas atingiram valores superiores a 900 °C, o que justificava a fusão dos silicatos de potássio e cálcio. Salienta-se ainda que esta observação vai ao encontro da afirmação de Scala e Chirone (2008), a qual diz que pode ocorrer a formação de cinzas fundidas antes de a própria cinza entrar em contacto com as partículas de areia.

Contudo, a formação de cinzas durante a combustão é um processo dinâmico em que as diferentes partículas, contactam entre si, podendo formar, em simultâneo, silicatos de potássio, que fundem a 750 °C tal como representado no diagrama de fases ternário (Figura 4.1). A tendência da biomassa herbácea para formar silicatos de potássio, durante a combustão, que fundem a temperaturas baixas, está descrita na literatura (Geyter *et al.*, 2007).

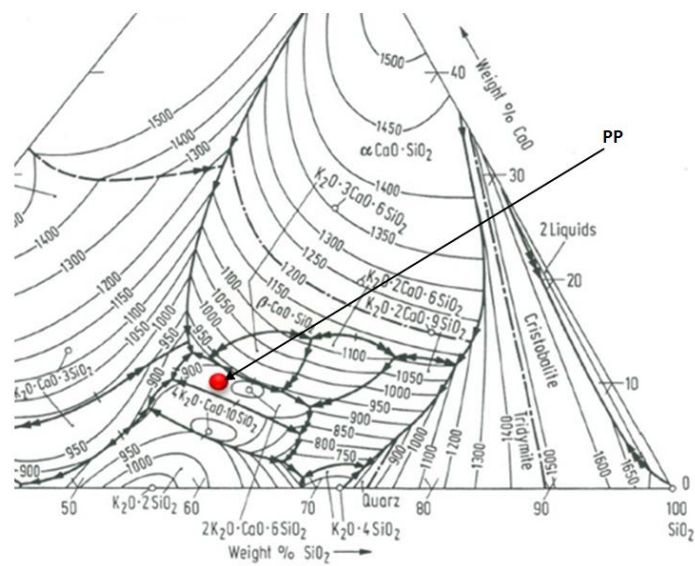


Figura 7.21. Representação no diagrama de fases ternário do teor em CaO, Si₂O e K₂O das cinzas de PP

7.5. Avaliação de fenômenos de aglomeração nas cinzas de leito

7.5.1. Caracterização morfológica por MEV-EED

As amostras do leito da mono-combustão de PP e BA foram analisadas por MEV-EED, uma vez que se verificou a formação de aglomerados no caso das PP e alguma sinterização no ensaio com BA (Teixeira *et al.*, 2012^a).

As cinzas do leito, incluindo aglomerados formados durante a combustão de PP, foram montadas numa resina epóxi e polidas. Uma imagem desta montagem obtida por MEV está ilustrada na Figura 7.22. Na imagem foi possível distinguir-se grãos de areia individuais e muitos agregados de areia com cinza fundida aglutinante. Efetuaram-se mapas de elementos da área apresentada na Figura 7.22, cujas imagens são apresentadas na Figura 7.23. Na Tabela 7.7 resumiram-se os resultados da análise semi-quantitativa efetuada em algumas zonas específicas da área observada, com o intuito de avaliar os constituintes dos aglomerados.

Nos mapas de elementos (Figura 7.23) foi possível constatar que em muitas formas a distribuição de Si e O coincidiu, o que significa que se trata de grãos de areia, i.e., areia de sílica utilizada como material do leito nos ensaios de LF, o que foi evidenciado por exemplo nas zonas identificadas como A1, A3, A5 e A6.

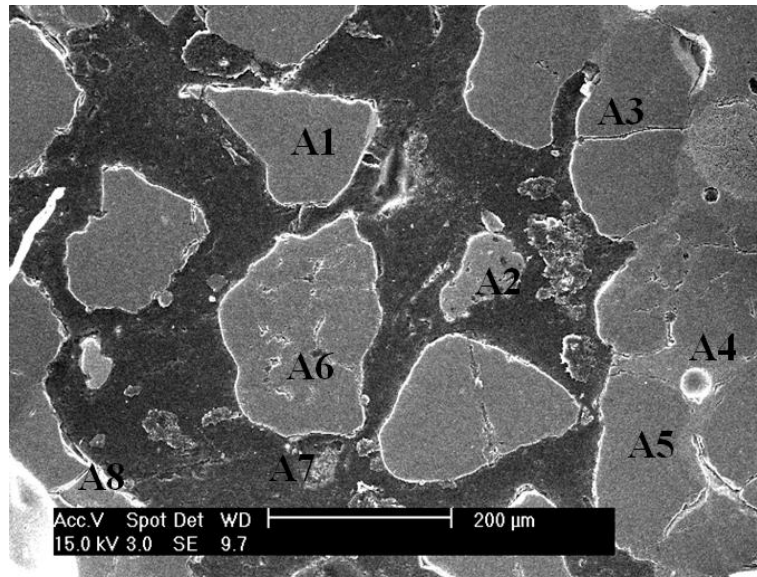


Figura 7.22. Imagem obtida por MEV da área de aglomerados formados no leito durante o ensaio de mono-combustão com PP

Nas zonas de partículas agregadas (Figura 7.22) foi visível a existência de massas cinzento claro, aglutinantes das partículas de areia, tal como pode ser observado nas zonas identificadas como A4, A8 e do lado direito de A3. Estas massas aglutinantes das partículas de areia apresentaram uma composição diferente dos grãos de areia. Apesar de o Si e O estarem presentes nestas áreas, a presença simultânea de K nestas massas esteve bem evidenciada no mapa de K, existindo também algum Ca e vestígios de Mg. A análise semi-quantitativa (Tabela 7.7), além da presença de Si e O, confirmou a presença de K, Ca e Mg, o que indica que provavelmente se formaram silicatos de potássio e silicatos de cálcio e potássio.

Tal como mencionado no ponto 7.4.4 e evidenciado no diagrama ternário de $\text{CaO-Si}_2\text{O-K}_2\text{O}$ (Figura 4.1), os silicatos de potássio apresentam baixas temperaturas de fusão (cerca de 700 °C), os silicatos de cálcio e potássio tem uma temperatura de fusão mais alta (cerca de 900 °C), enquanto que os silicatos de cálcio apresentam uma temperatura bastante mais elevada (superior a 1300 °C), o que sugere que a aparente massa aglutinante era constituída essencialmente por silicatos de potássio e eventualmente alguns silicatos de cálcio e potássio. Apesar de a temperatura do leito ter sido mantida a cerca de 700 °C, durante a mono-combustão de PP, ocorreram picos de temperatura na zona do *freeboard* que atingiram os 960 °C (Figura 5.7) o que significa que silicatos de cálcio e potássio podem ter contribuído para a formação de compostos fundidos.

Durante a combustão, se na zona do *freeboard*, onde ocorreu a combustão de uma grande parte da biomassa, os compostos de silicato de cálcio e potássio fundidos, com características adesivas/aglutinantes, contactaram com partículas de leito ou cinzas que possam ter sido projetadas da zona de leito, pode ter ocorrido adesão entre os compostos fundidos e as partículas projetadas. Quando estas partículas regressaram à zona do leito e a temperatura diminuiu, os compostos fundidos solidificaram o que pode ter contribuído para a aglomeração das cinzas de leito.

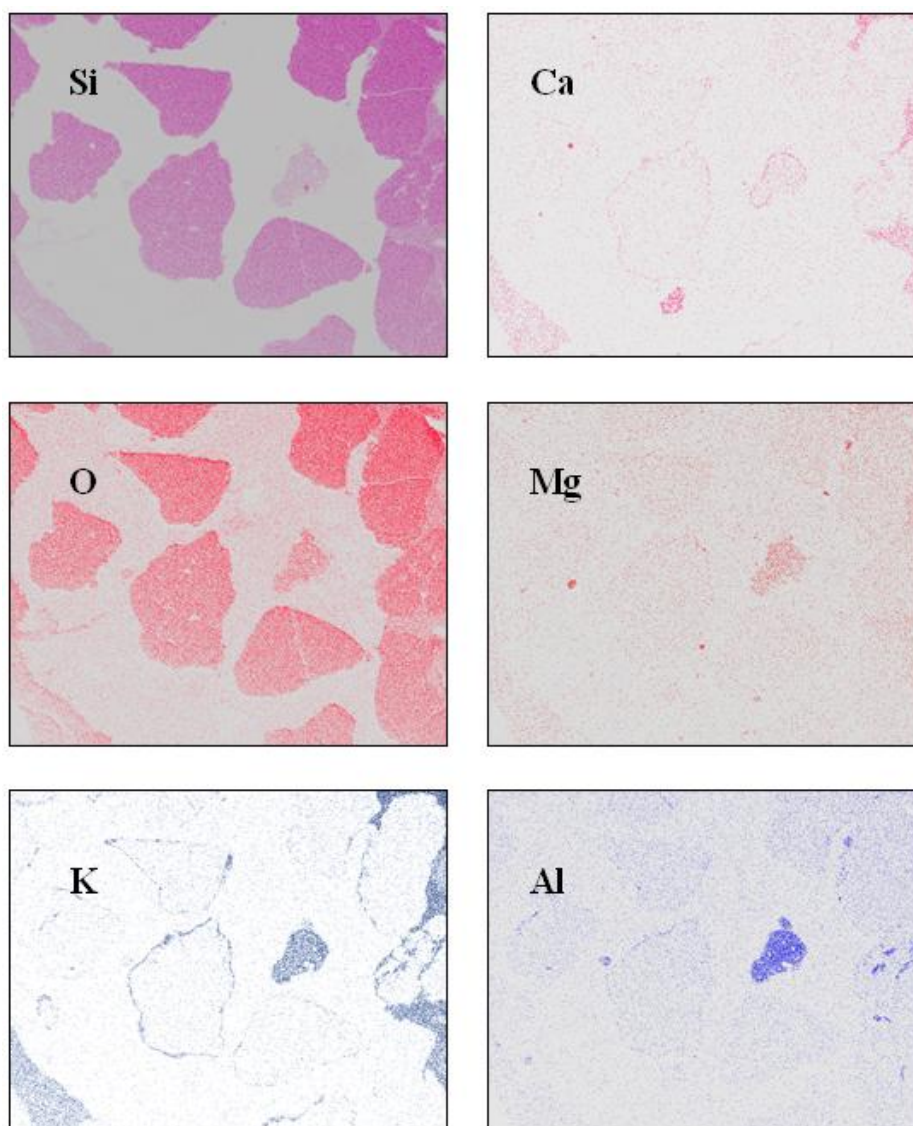


Figura 7.23. Mapa de elementos presentes numa área de aglomerados formados no leito durante o ensaio de mono-combustão com PP

Simultaneamente, durante a combustão na zona do leito, a superfície das partículas de combustível (peletes) que estão a queimar a temperaturas mais elevadas do que a temperatura média do leito (Joutsenoja *et al.*, 1996; Lu *et al.*, 2008), podem igualmente ter contribuído para a aglomeração.

As partículas identificadas como A2 e A7 apresentaram composições diferentes e aparentemente não contribuíram para a aglutinação das partículas. Na zona identificada como A2 observou-se uma partícula isolada que contém pequenas quantidades de O, K, Al, Fe e Mg, e pouco Si comparativamente com os grãos de areia, o que levou a crer que se tratou de uma partícula de cinza ou minerais excluídos da matriz das PP. A zona identificada como A7 correspondeu a uma partícula contendo elevados teores de Ca, S e O, e pouco Si, tratando-se provavelmente de sulfato de cálcio.

No caso das cinzas do leito formadas durante a mono-combustão de BA, tal como observado na Figura 7.24, verificou-se que as partículas se mantiveram individualizadas, sem sinais significativos de aglomeração. No entanto, observou-se a formação de uma espécie de revestimento na superfície das partículas de areia, assim como a presença de pontes de ligação entre algumas das partículas de areia. A análise EED da secção transversal de partículas isoladas, e pontes de ligação formadas entre partículas (B1, B2, B3 e B6) evidenciou, além da presença de Si e O, a presença de K. Em algumas zonas restritas foi ainda possível observar a presença de Al e Mg (B1). Aparentemente, a superfície das partículas exibiu tendência à adesão de partículas individuais de cinza, tal como ocorreu na zona identificada como B4, em que se observou a presença de uma partícula discreta colada à partícula de areia contendo vários elementos (O, K, P, Si, Mg, Fe, Ca, Al e Cl).

Os mapas dos elementos da Figura 7.24 estão ilustrados na Figura 7.25 e permitiram confirmar que as partículas de areia (constituídas por Si e O) estavam rodeadas por uma camada superficial uniforme, à base de K, que pareceu penetrar algumas dezenas de μm em direção ao interior da partícula de areia.

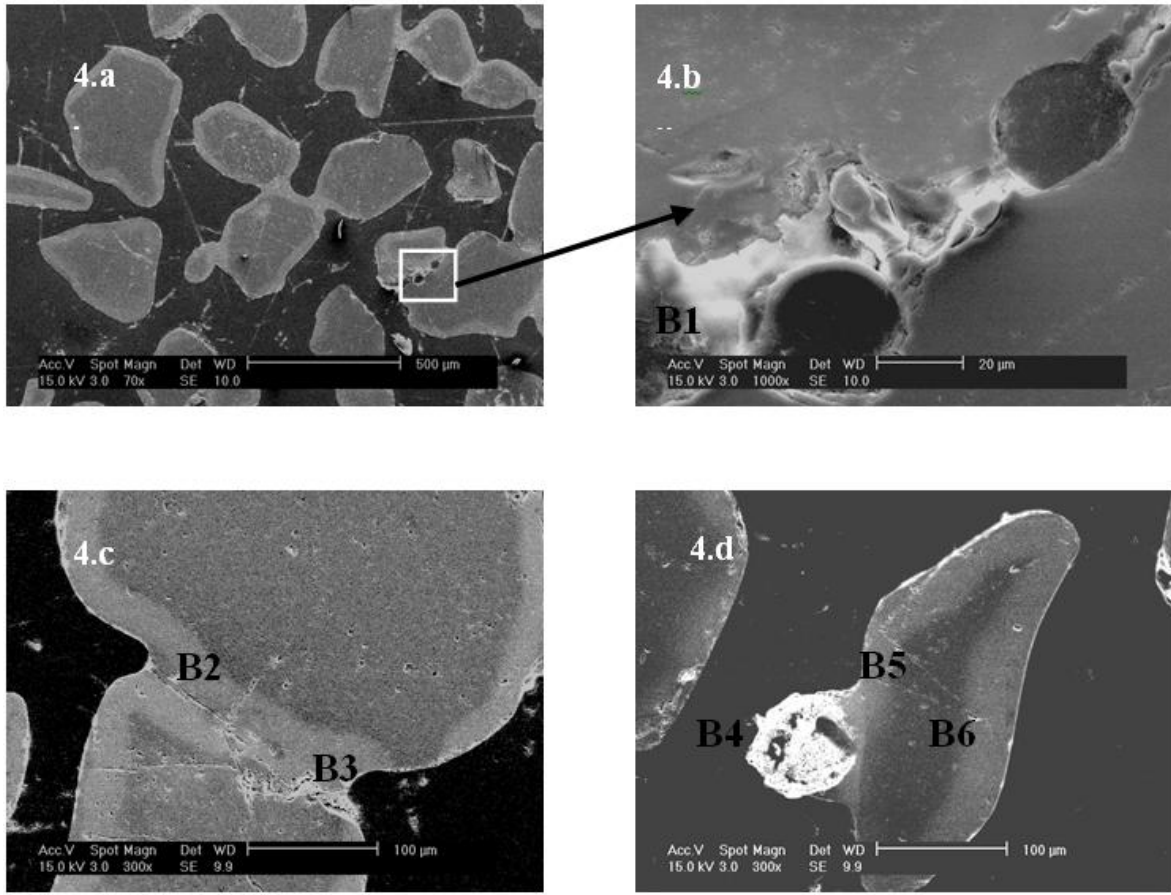


Figura 7.24. Imagem obtida por MEV das cinzas de leito formadas durante a realização do ensaio de mono-combustão com BA

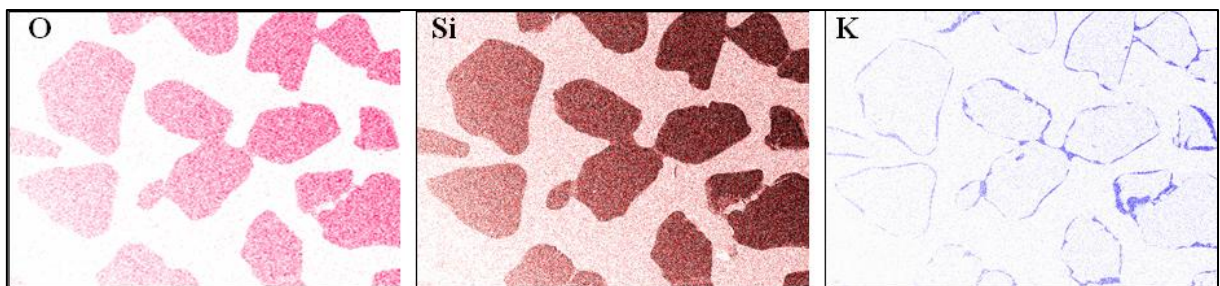


Figura 7.25. Mapa de elementos presentes nas cinzas de leito formadas durante o ensaio de mono-combustão com BA

Tendo em consideração as diferenças morfológicas observadas nos dois tipos de material do leito, nomeadamente, cinzas de leito das PP e BA, aparentemente ocorreram dois tipos de mecanismos associados à formação de aglomerados e/ou sinterização das cinzas. No caso das PP, o elevado teor em Si e K nas cinzas da biomassa permitiu provavelmente a formação de silicatos de

potássio, que fundiram às temperaturas do leito. Aquando da ocorrência de picos de temperatura, observados na zona do *freeboard* (Figura 5.7), é possível que além dos silicatos de potássio, também os silicatos de cálcio e potássio tenham contribuído para a formação de compostos fundidos. Aparentemente, as partículas de cinza fundidas, com características aglutinantes, envolveram as partículas de areia, aglomerando-as devido à formação de estruturas compactas. No caso do BA, devido à elevada quantidade de K e reduzido teor de Si na composição das cinzas da biomassa, aparentemente ocorreu interação entre a sílica das partículas de areia e o K proveniente das cinzas, o que originou o que pareceu ser uma camada intrusiva de silicato de potássio, em direção ao interior da partícula de areia.

Este facto pode ter contribuído para um aumento do diâmetro das partículas de areia. Além disso, como o silicato de potássio funde a uma temperatura relativamente baixa é expectável que a superfície das partículas de areia tenha características adesivas permitindo a formação de pontes de ligação entre as partículas. Brus *et al.* (2005), realizaram ensaios de combustão com resíduos de oliveira e, constataram que nos ensaios efetuados por períodos de tempo mais longos se formavam duas camadas em redor das partículas de areia, uma interior e uma exterior, sendo que a interior era constituída essencialmente por Si e K, e algum Ca e Mg, enquanto que a camada exterior era constituída por uma mistura mais complexa, semelhante à composição das cinzas de combustível. No ensaio de mono-combustão de BA efetuado no LF do LNEG, observou-se a formação de um revestimento na superfície da partícula de areia constituído essencialmente por Si e K. É provável que, caso o ensaio se tivesse prolongado por um maior período de tempo, se pudesse ter formado uma segunda camada externa de deposição, com composição semelhante às cinzas do combustível.

No caso do BA, possivelmente uma forma de reduzir este fenómeno consistiria em substituir a areia utilizada como material do leito, por outro material, como a olivina (Fryda *et al.*, 2008) ou outro material do grupo dos alumino-silicatos, que contenha por exemplo, Mg, Fe e Al na sua composição para prevenir a ocorrência de reações entre o K e o Si da areia.

Em suma, pode concluir-se que a composição química da biomassa tem um papel determinante no comportamento das cinzas durante a combustão, assim como nos mecanismos associados à formação de aglomerados (Brus *et al.*, 2005; Lundholm *et al.*, 2005). No caso do LF, em que se utiliza areia de sílica como meio de fluidização, o material do leito pode igualmente contribuir para a formação de aglomerados.

Tabela 7.7. Análise semi-quantitativa de zonas específicas das cinzas do leito observadas por MEV

Elementos (%, m/m)	A2	A4	A5	A7	A8	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Al	17,6					4,0			4,6		
Ca		5,2		37,5	5,8				6,6		
Cl									0,2		
Fe	4,9								5,9		
K	20,2	13,3			14,7	18,1	8,6	11,2	18,5		6,7
Mg	3,2	1,1			1,1	0,8			5,5		
Na											
P									14,1		
O	34,8	37,1	41,5	40,7	35,0	35,4	40,5	33,4	32,6	43,0	42,8
S				18,1							
Si	19,3	43,3	58,5	3,7	43,4	41,6	50,9	55,4	12,0	57,0	50,4

7.6. Avaliação de fenômenos de *fouling*

7.6.1. Influência do combustível na deposição de partículas na sonda

A deposição de partículas na sonda de deposição instalada no *freeboard* do LF do LNEG foi avaliada e os resultados estão ilustrados na Figura 7.26. O estudo efetuou-se para os ensaios de co-combustão realizados com BA e PM e mono-combustão de BA e PM porque estes ensaios decorreram na mesma instalação de LF, enquanto que os ensaios com as PP realizaram-se na primeira instalação de LF (Teixeira *et al.*, 2012^a). Além disso, a co-combustão de ambas as biomassas foi realizada com o mesmo carvão colombiano, que de acordo com a previsão dos índices teóricos foi classificado como menos problemático em termos de *fouling* e *slagging*.

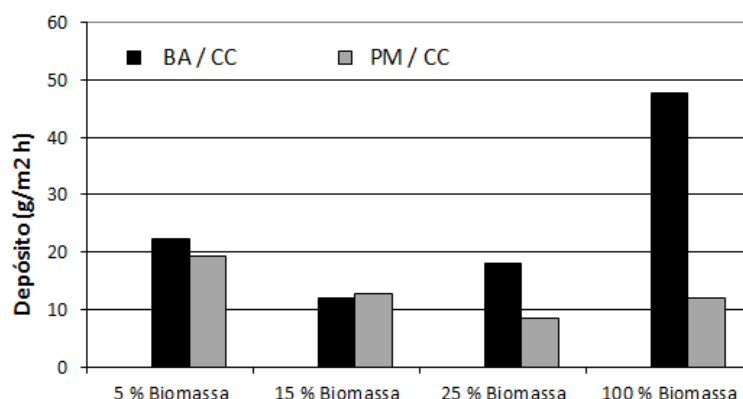


Figura 7.26. Acumulação de partículas na sonda de deposição instalada no LF piloto do LNEG

Na Figura 7.26 foi possível observar que nos ensaios efetuados com diferentes proporções de PM, comparativamente aos ensaios efetuados com BA, a quantidade de partículas depositadas na sonda não variou significativamente (10 a 20 g/m² h). No entanto, de acordo com a Figura 7.26, parece que a introdução de PM se traduziu num ligeiro decréscimo da quantidade de partículas depositadas. No caso do BA, a deposição de partículas na sonda variou entre 12 e 48 g/m² h. Verificou-se que comparativamente aos ensaios de co-combustão com BA, a quantidade de partículas depositadas na sonda aumentou significativamente durante o ensaio de mono-combustão. Aparentemente, para os ensaios de co-combustão realizados com 5 % e 15 % de BA, a deposição foi dominada pela presença de partículas provenientes do carvão, uma vez que os valores foram semelhantes aos dos ensaios de co-combustão realizados com PM. Contudo, quando a substituição de carvão por BA atingiu 25 %, a contribuição das diferentes biomassas tornou-se mais evidente. Como o teor de cinzas do BA é aproximadamente metade do teor de cinzas do CC, o aumento da quantidade de depósito deverá estar relacionado com a composição química do BA. A tendência para a ocorrência de *fouling* é tanto maior quanto a presença de compostos problemáticos, nomeadamente sais que possam fundir a temperaturas baixas.

Dado o reduzido teor de cinzas das PM, comparativamente com o BA, e uma vez o caudal de combustível introduzido durante a mono-combustão de BA e PM foi semelhante, 20,3 e 18,3 kg/h, respetivamente (Tabela 5.2), pode considerar-se que a deposição de partículas durante o ensaio efetuado com PM ainda foi considerável, e que em ensaios realizados por períodos de tempo mais longos, dependendo do tipo de compostos formados, poderá observar-se a ocorrência de *fouling*.

Abreu (2009) avaliou a deposição de partículas numa sonda arrefecida a ar, numa zona em que a temperatura dos gases no interior de um sistema de combustão pulverizado semi-industrial era de aproximadamente 640 °C. No estudo referido foi avaliada a deposição de partículas durante a realização de ensaios de mono-combustão de caroço de azeitona, serrim e carvão. Foi também avaliada a deposição de partículas durante a co-combustão de carvão com as biomassas estudadas, considerando frações térmicas de biomassa entre 10 e 50 %. As quantidades de partículas depositadas na sonda, observadas por Abreu (2009), não foram comparáveis com as quantidades obtidas na presente dissertação, o que deverá estar relacionado, em parte, com as diferentes tecnologias de combustão utilizadas. No entanto, Abreu durante a co-combustão de caroço de azeitona com carvão também observou um crescimento da quantidade de partículas depositadas na sonda à medida que a quantidade de biomassa aumentava (variou entre 101 e

186 g/m²h). Durante a co-combustão de serrim com carvão, Abreu observou um decréscimo da quantidade de partículas, de 97 para 57 g/m²h.

Theis *et al.* (2006^a) também estudaram a deposição numa sonda, arrefecida a ar, durante a mono-combustão de turfa, casca de eucalipto e palha, e constataram que as taxas médias de deposição foram de aproximadamente 20 g/m²h, 80 g/m²h e 150 g/m²h, respetivamente. Nos ensaios de co-combustão verificaram que ocorriam sinergias entre os constituintes das cinzas na medida em que as taxas de deposição não apresentaram um comportamento linear em função das misturas. A análise química fracionada dos combustíveis permitiu estabelecer uma relação positiva entre a reatividade dos elementos constituintes dos combustíveis e o aumento da taxa de deposição (Theis *et al.*, 2006^b).

7.6.2. Caracterização mineralógica por DRX de partículas depositadas na sonda

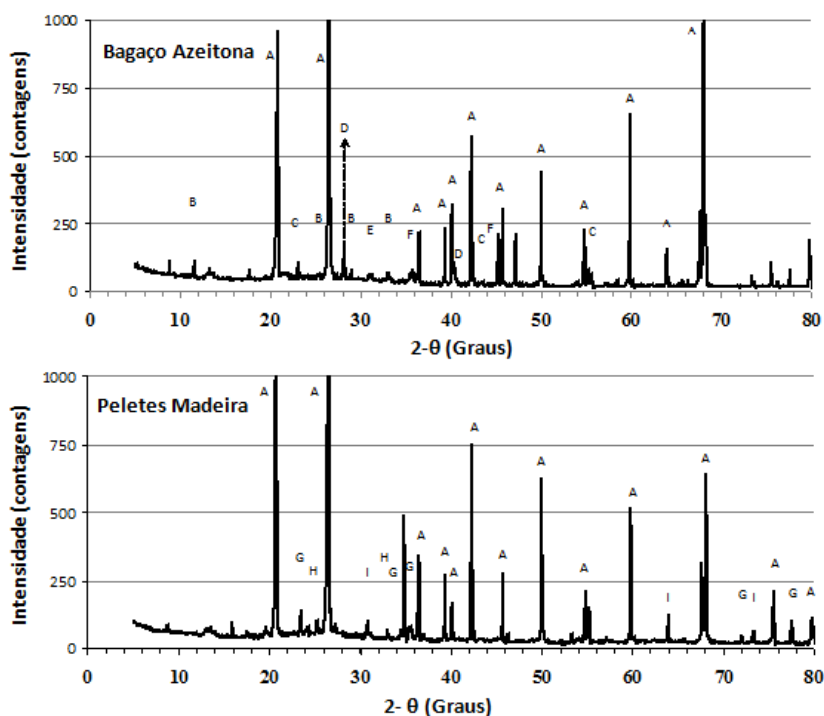
As partículas recolhidas na sonda de deposição durante os ensaios de mono-combustão de BA e PM foram analisadas por DRX, para identificação da composição mineralógica (Teixeira *et al.*, 2012^a).

Na Figura 7.27 observou-se que em ambos os ensaios de mono-combustão, o SiO₂ foi o composto predominante nas partículas recolhidas na sonda de deposição, podendo corresponder a sílica do leito, o que evidencia um grau de elutriação de material do leito significativo (no ponto 7.3.2 a elutriação é avaliada de forma mais detalhada).

No caso do ensaio de mono-combustão de BA, entre outros compostos de K, observou-se, nas cinzas depositadas na sonda, a presença de K₂S₂O₃, K₂SO₄ e KCl. Dado o elevado teor em Cl no BA, os sulfatos podem ter-se formado por reações de sulfatação, tendo assim aumentado a nucleação homogénea do K₂SO₄, à qual se poderá ter seguido a condensação de KCl (Christensen *et al.*, 1998). Estes sais são frequentemente referidos na literatura como os principais responsáveis por problemas de *fouling* e corrosão das instalações (Zheng *et al.*, 2007), sendo portanto expectável que a utilização de BA possa provocar danos nas tubagens dos permutadores de calor.

Durante a mono-combustão de BA foi identificada ainda a presença de K₃PO₄. Apesar de as reações do P com outros constituintes das cinzas ainda não estar bem estabelecida, estudos disponíveis na literatura (Piotrowska *et al.*, 2010) evidenciaram que o P está habitualmente

associado à deposição em zonas de convecção, onde o *fouling* é mais pronunciado, possuindo o P uma elevada afinidade para o K.



A-SiO₂ B-CaSO₄.2H₂O C-K₂SO₄ D-KCl E-K₃PO₄ F-K₂S₂O₃ G-Fe₂O₃ H-CaSO₄ I-KOH

Figura 7.27. Difratomogramas das partículas recolhidas na sonda de deposição durante os ensaios de mono-combustão de BA e PM

Pela análise de DRX das partículas recolhidas na sonda durante o ensaio de mono-combustão de PM, foi possível constatar que estas não continham sais com baixos pontos de fusão. A presença vestigial de KOH indicou que ocorreu alguma volatilização de K durante o ensaio com PM. No entanto, devido à ausência (ou presença de valores inferiores ao limite de quantificação do método instrumental utilizado) de S e Cl, apenas se formou KOH. Estes resultados indicaram que não era expectável que ocorressem problemas significativos em termos de *fouling* aquando da combustão de PM. Tillman (2000) e Kupka *et al.* (2008) também efetuaram estudos com biomassa lenhosa e concluíram que a sua utilização não deveria contribuir para a ocorrência de *fouling*. O Fe₂O₃ já tinha sido previamente identificado no difratograma efetuado às cinzas a 550 °C das PM (Figura 7.6), podendo assim a sua presença corresponder a partículas de cinzas que tenham sido arrastadas pelo fluxo de gases.

Capítulo 8

Apresentação e Discussão da Modelação Termodinâmica

8.1. Modelação termodinâmica de fenómenos de *slagging* e aglomeração do leito

A tendência para a ocorrência de *slagging* ou aglomeração do leito durante os ensaios de combustão e co-combustão realizados com peletes de palha (PP), bagaço de azeitona (BA), peletes de madeira (PM), carvão polaco (CP) e carvão colombiano (CC) foi avaliada para seis temperaturas de leito, entre os 700 e 950 °C, com base na quantidade de compostos fundidos previstos pelo Factsage™.

Apesar de nos ensaios realizados a temperatura no leito ter sido sempre inferior a 850 °C, a simulação realizou-se para 700, 750, 800, 850, 900 e 950 °C, de modo a avaliar-se o efeito de um possível aumento da temperatura na formação de compostos fundidos.

Nas Figuras 8.1 a 8.3 está ilustrado a fração mássica de compostos fundidos, solução sólida, sólidos puros e sais líquidos no leito prevista pelo Factsage™ para os 14 ensaios realizados na instalação de LF do LNEG.

Ensaio de PP/CP

Na Figura 8.1 destaca-se que a tendência para a formação de compostos fundidos é substancialmente mais elevada no ensaio simulado com 100 % de PP. Salienta-se ainda o facto de, neste ensaio, a fração mássica de compostos fundidos entre os 700 e 750 °C ter duplicado, e posteriormente manteve-se praticamente constante. De facto, durante os ensaios experimentais efetuados, mesmo mantendo uma temperatura média no leito de 700 °C, observou-se a formação de aglomerados, o que está de acordo com o resultado da simulação, evidenciando a elevada tendência deste combustível para a aglomeração.

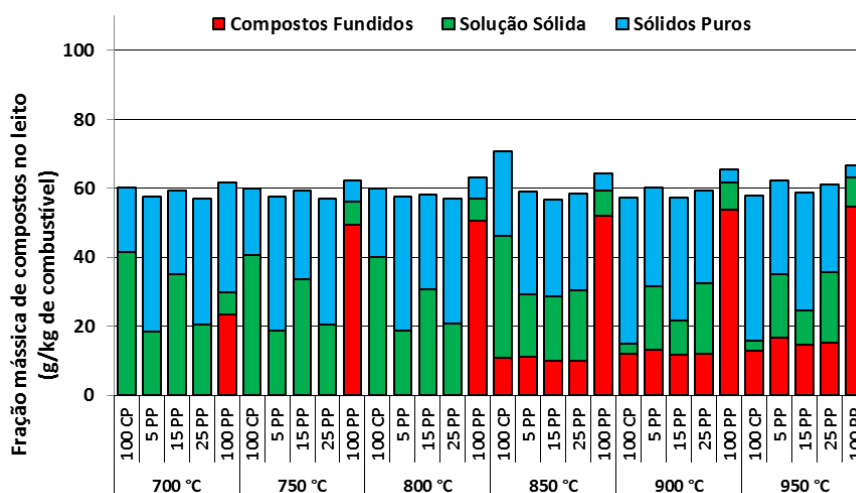


Figura 8.1. Fração mássica de compostos no leito entre 700 e 950 °C prevista pelo Factage™ para os ensaios realizados com PP/CP

De acordo com a simulação, o CP só deverá apresentar um comportamento problemático a partir dos 850 °C, uma vez que apenas a partir desta temperatura se prevê a formação de compostos fundidos (11 g/kg de combustível). A quantidade de compostos fundidos é, no entanto, inferior à prevista para as PP, inclusivamente a 700 °C (23 g/kg de combustível). Uma vez que o ensaio experimental com CP decorreu próximo dos 800 °C, não se verificou qualquer problema relacionado com as cinzas, tal como foi previsto pelo *software*.

No que se refere às misturas de 5 %, 15 % e 25 % de PP, a simulação não reproduz os resultados experimentais obtidos. Experimentalmente verificou-se, no ensaio com 25 % de PP, algum grau de sinterização, mesmo tendo-se mantido a temperatura do leito próxima dos 770 °C. No entanto, a simulação só previu a formação de compostos fundidos a partir dos 850 °C. Além disso, a simulação previu a formação de quantidades idênticas de compostos fundidos para as diferentes proporções de PP/CP, mas experimentalmente apenas a mistura de 25 % de PP com 75 % de CP evidenciou algum grau de sinterização.

Uma possível explicação para estas diferenças pode estar relacionada com os picos de temperatura observados no *freeboard*, especialmente no ensaio com 25 % de PP. Apesar de a temperatura do leito durante os ensaios de co-combustão ter sido mantida entre os 813 e 769 °C, ou seja, uma gama segura no que se refere à formação de compostos fundidos de acordo com o previsto no Factsage™, na Tabela 5.2 constata-se que durante os ensaios efetuados com 5 %, 15 % e 25 % de PP, na zona do *freeboard* atingiram-se respetivamente, temperaturas máximas

iguais a 835, 839 e 862 °C. Este facto pode explicar o comportamento das cinzas durante os ensaios experimentais efetuados com 25 % de PP, na medida em que se atingiram temperaturas superiores a 850 °C. Portanto, a cinza pode ter fundido na zona do *freeboard* e a sinterização observada pode estar relacionada com os picos de temperatura observados acima do leito. No ponto 4.6.1. já tinha sido referido que uma das limitações associadas aos estudos de equilíbrio químico é o facto de não contemplarem gradientes de temperatura que ocorrem ocasionalmente na caldeira, durante a combustão.

Não se pode estabelecer uma correspondência exata entre a fração mássica de cinzas estimada em mufla (ou a obtida no LF) para as PP e para o CP com a fração mássica de compostos no leito estimada pela modelação com o Factsage™. Na realidade, além de a fração mássica calculada depender da classificação da reatividade segundo a análise química fracionada, na prática as condições a que os combustíveis estão sujeitos durante a combustão em mufla e no LF são diferentes, tal como referido nos pontos 4.1 e 4.2. No entanto, verificou-se que o valor da fração mássica de compostos no leito, previsto pela modelação, era de aproximadamente 6 %, ou seja um valor próximo do teor de cinzas estimado para as PP e CP, designadamente, 5,2 e 6,1 % (valores de cinza apresentados em base húmida (b.h.) porque na simulação se considerou o combustível na base húmida).

Ensaio de BA/CC

Na simulação efetuada para 100 % de BA (Figura 8.2), comparativamente com as simulações efetuadas para os restantes ensaios, observou-se que a tendência para a formação de compostos fundidos foi substancialmente mais elevada e que a massa de compostos fundidos entre os 700 °C e 750 °C duplicou. Salienta-se ainda a presença de sais líquidos a 700 °C, provavelmente devido ao elevado teor de K no combustível.

No que se refere aos carvões, a simulação indicou para o CC um comportamento menos problemático do que o CP, uma vez que só a partir dos 900 °C foi prevista a formação de compostos fundidos, enquanto que para o CP ocorreu a partir dos 850 °C. Além disso, a fração mássica de compostos fundidos prevista para o CC, a 900 °C, foi muito inferior à prevista para o CP à mesma temperatura, designadamente, 2,4 e 12 g/kg de combustível. Estes resultados são coerentes com a previsão efetuada com recurso a índices teóricos, que no ponto 7.4.1 tinham indicado uma maior predisposição do CP para problemas relacionados com a formação de

depósitos. Experimentalmente, uma vez que as temperaturas utilizadas durante os ensaios foram inferiores às temperaturas críticas, não se verificaram diferenças no comportamento das cinzas de ambos os carvões.

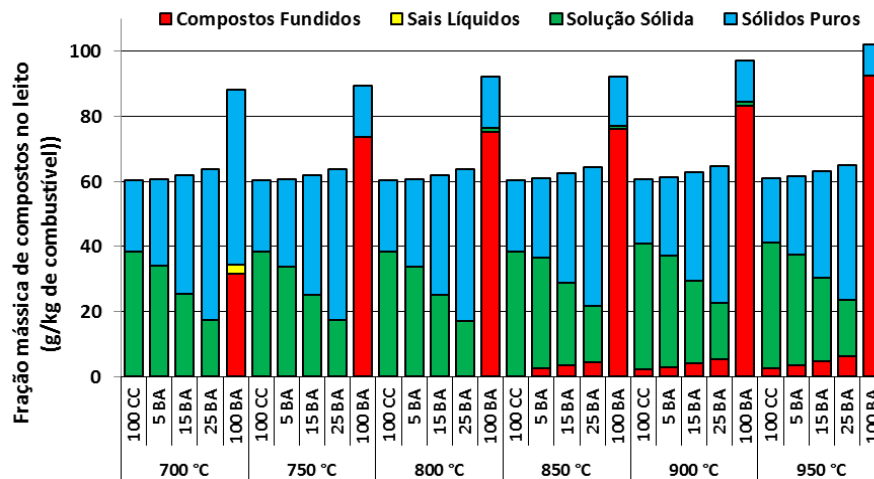


Figura 8.2. Fração mássica de compostos no leito entre 700 e 950 °C prevista pelo Factage™ para os ensaios realizados com BA/CC

Apesar de experimentalmente se ter verificado uma maior tendência para a aglomeração durante o ensaio com 100 % de PP, do que durante o ensaio com 100 % de BA, a modelação previu a formação de uma maior quantidade de compostos fundidos no ensaio realizado com 100 % de BA.

Uma possível razão para esta discrepância pode estar relacionada com o facto de, no ensaio realizado com 100 % de BA, a massa de areia utilizada ter sido cerca de cinco vezes superior à massa de areia utilizada no ensaio realizado com 100 % de PP, o que aumentou o grau de diluição das cinzas de 0,15 para 0,02 kg de cinza/kg de areia, contribuindo provavelmente para a diminuição do grau de coalescência entre as mesmas. Ohman *et al.* (1998) verificaram experimentalmente que a razão cinza/material do leito pode influenciar a temperatura de aglomeração.

Outro facto especialmente relevante prende-se com os mecanismos de aglomeração envolvidos. De acordo com a literatura (Scala *et al.*, 2008), durante a mono-combustão de biomassa herbácea, os compostos de cinza fundida aglomeram/coalescem inclusivamente antes de atingirem o leito, ou seja, na zona inferior do *freeboard*, onde ocorre parte da combustão da

biomassa. Quando a massa de cinzas das partículas fundidas atinge o leito, a temperatura decresce e a aglomeração inicia-se rapidamente. No ensaio de mono-combustão de BA, a aglomeração envolve aparentemente a “participação” da areia de sílica (Figura 7.24). Uma vez que este mecanismo implica a difusão de K na partícula de areia e a formação de camadas de silicato de potássio na superfície da partícula, este mecanismo é mais lento. De facto, a baixa cinética das reações é outra das limitações associadas aos cálculos de equilíbrio químico (ponto 4.6.1). Fryda *et al.*, (2008) também observaram diferenças na reatividade do Si proveniente do material do leito e o Si proveniente da biomassa de origem herbácea.

Comparando a fração mássica de cinzas obtida em mufla e a fração mássica de compostos no leito, para os ensaios simulados com BA e CC, foi mais difícil estabelecer uma relação direta. O CC tinha uma fração mássica de cinzas de 8,3 % (b.h.), no entanto, a simulação previu que apenas 6 % da matéria mineral deveria ficar retida no leito. Uma possível explicação para a diferença entre estes dois valores pode estar relacionada, em parte com o facto de a reatividade de alguns elementos do CC ser elevada, nomeadamente 60 % do Ca, 51 % do Mg e 87 % do Na. Por isso, estes elementos não foram considerados como constituintes da fração não reativa e nesta etapa da simulação não foram fornecidos, na totalidade, como dados de entrada.

A simulação efetuada para o ensaio realizado com 100 % de BA prevê uma fração mássica de compostos no leito superior à fração mássica de cinzas deste combustível. A fração mássica de cinzas obtidas em mufla para o BA foi de 4,5 %, enquanto que o valor simulado para 750 °C foi de aproximadamente 9 %. Uma possível razão para a previsão de uma maior fração mássica de compostos no leito, pode ter estado relacionada, com a ocorrência de reações da sílica da areia com o combustível, e deste modo uma percentagem da areia de sílica passou a integrar a fração mássica dos compostos da cinza presentes no leito. De facto, verificou-se que no ensaio com 100 % de BA, aproximadamente 50 g de SiO₂ (s), fornecido ao *software* como dado de entrada foram consumidos, ou seja converteram-se noutro tipo de composto, enquanto que no caso dos ensaios com CC ou misturas de CC e BA, em média apenas 15 g de SiO₂ reagiram. Durante o ensaio com 100 % de PP, em média apenas 20 g de areia de sílica reagiram com o combustível, e por isso em termos gráficos o efeito não foi tão perceptível.

Ensaio de PM/CC

Relativamente às simulações efetuadas para os ensaios com PM e CC (Figura 8.3) destaca-se o facto de, no ensaio com 100 % de PM, a fração mássica de compostos no leito diminuir consideravelmente, o que se justifica pela reduzida fração mássica de cinzas deste combustível (0,4 %). Esta diminuição foi igualmente evidente nos ensaios de co-combustão, i.e., à medida que a proporção de PM aumentou, a previsão da fração mássica de compostos no leito diminuiu.

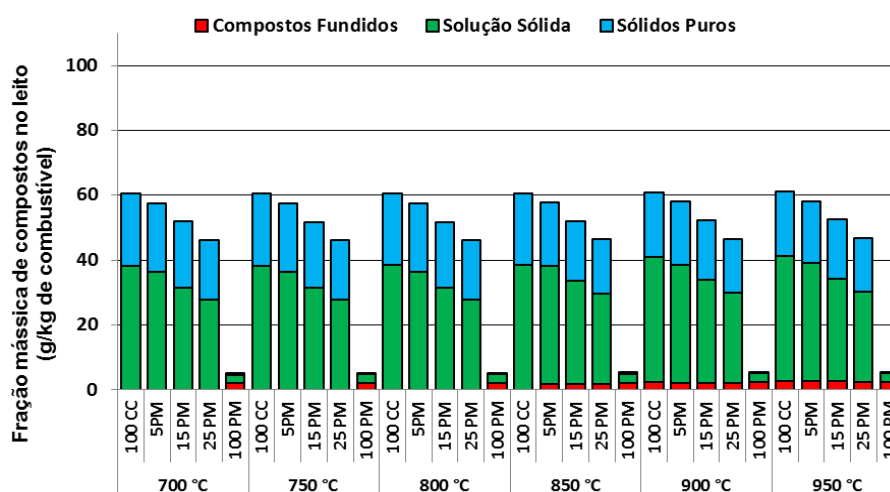


Figura 8.3. Fração mássica de compostos no leito entre 700 e 950 °C prevista pelo Factage™ para os ensaios realizados com PM/CC

Na simulação efetuada para 100 % de PM previu-se a formação de compostos fundidos entre os 700 e 950 °C. No entanto, o aumento da fração mássica de compostos fundidos neste intervalo de temperaturas foi reduzido (variou entre 2,0 e 2,5 g/kg de combustível). Para os ensaios de co-combustão de PM, só a partir dos 850 °C é que se previu a formação de compostos fundidos, sendo a variação em função da temperatura pouco significativa. Nestes ensaios utilizou-se CC, para o qual, tal como referido anteriormente, apenas a partir dos 900 °C se previu a formação de compostos fundidos.

A fração mássica de compostos no leito simulada a 700 °C, para o ensaio com 100 % de PM, foi ligeiramente superior à fração mássica de cinzas estimada em mufla a 550 °C, designadamente 0,5 % e 0,4 % (b.h.), o que é pouco significativo.

Dada a reduzida fração mássica de compostos fundidos nos ensaios simulados com PM e CC, a formação de aglomerados é improvável, tal como constatado experimentalmente. No entanto,

uma vez que na simulação com 100 % de PM se previu a formação de compostos fundidos, é possível que ao longo do tempo ocorresse alguma deposição nas paredes do reator. Experimentalmente não foi possível avaliar a tendência para a ocorrência de *slagging*, devido ao reduzido tempo dos ensaios realizados.

8.1.1. Compostos previstos nas cinzas do leito

Para uma melhor interpretação do comportamento das cinzas no leito durante a combustão e co-combustão, efetuou-se uma avaliação mais detalhada da simulação, nomeadamente no que se refere à composição dos compostos fundidos, soluções sólidas e sólidos puros, em função das diferentes temperaturas. A Figura 8.4 resume a simulação da fração mássica dos diferentes compostos químicos no leito para os 14 ensaios em estudo.

Ensaio de PP/CP

Na simulação do ensaio com **100 % de PP** destaca-se a presença de $K_2Si_4O_4$ (s) que se decompõe entre os 700 e 750 °C, contribuindo para o aumento da massa de compostos fundidos no leito, nomeadamente de 23 para 50 g/kg de combustível. Os compostos fundidos previstos a 700 °C eram constituídos maioritariamente por SiO_2 (72 %) e K_2O (27 %). À medida que a temperatura usada na simulação aumentou, a proporção destes dois óxidos alterou-se ligeiramente, prevendo-se que a 950 °C que os compostos fundidos fossem constituídos por 76 % de SiO_2 e 23 % de K_2O .

De acordo com a simulação, a fração mássica de $Ca_5HO_{13}P_3$ (s) deveria manter-se praticamente constante entre os 700 e 900 °C. Previu-se que, entre os 900 e 950 °C, o $Ca_5HO_{13}P_3$ (s) deveria decompor-se e posteriormente previu-se que o fósforo formasse $Ca_3(PO_4)_2$ (s). O $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ (s), previsto a 700 °C, deveria decompor-se entre os 800 e 900 °C, contribuindo aparentemente para o aumento de SiO_2 nos compostos fundidos e para a formação de wollastonite (ss) prevista a partir dos 900 °C (constituída por 98 % de $CaSiO_3$).

Previu-se que a fração de solução sólida (ss), entre os 700 e 950 °C, deveria ser constituída por clinopiroxênio, sendo que a 700 °C a composição deste deverá ser maioritariamente $CaMgSi_2O_6$ (92 %), $CaFeSi_2O_6$ (4,7 %), $MgMgSi_2O_6$ (1,6 %) e $FeMgSi_2O_6$ (1,2 %).

Na simulação efetuada para o ensaio realizado com **25 % de PP**, os compostos fundidos surgiram a partir dos 850 °C (10 g/kg de combustível) e previu-se um ligeiro aumento destes compostos em função da temperatura. De acordo com a simulação, a composição dos compostos fundidos era maioritariamente SiO₂ (~ 70 %), observando-se ainda a presença de NaAlO₂ (~12 %), K₂O (~10 %) e Al₂O₃ (~7 %). Ao contrário dos compostos fundidos previstos para o ensaio com 100 % de PP, neste ensaio já se notava a contribuição do CP para a massa de compostos fundidos, nomeadamente através da presença de NaAlO₂ e Al₂O₃.

Na gama de temperaturas estudadas previu-se a presença de aproximadamente 20 g de clinopiroxênio/kg de combustível. A 750 °C (a temperatura média do leito durante o ensaio foi de 769 °C) o clinopiroxênio era constituído maioritariamente por CaMgSi₂O₆ (48 %), FeMgSi₂O₆ (17 %), CaFeSi₂O₆ (16 %), FeFeSi₂O₆ (5,5 %), MgMgSi₂O₆ (4,6 %) e MgFeSi₂O₆ (1,5 %).

Para a combustão de 25 % de PP com o CP, os sólidos puros previstos pela simulação em maior quantidade foram o KAlSi₂O₆ (s) e CaAl₂Si₂O₈ (s). A fração mássica de KAlSi₂O₆ surgiu praticamente constante entre os 700 e 800 °C (~20 g/kg de combustível) e decresceu com o aumento da temperatura (a 950 °C previu-se 13 g/kg de combustível). Comparativamente com os silicatos de potássio, os alumino-silicatos de potássio, por apresentarem temperaturas de decomposição/fusão mais elevadas, são menos problemáticos durante a combustão. A fração mássica de CaAl₂Si₂O₈ (s), entre os 700 e 950 °C, apresentou variações pouco significativas (entre 10 e 11 g/kg de combustível). Verificou-se portanto, que os alumino-silicatos de cálcio são compostos estáveis, inclusivamente a temperaturas elevadas, contudo, a formação de alumino-silicatos de Ca diminuiu a disponibilidade de Al e Si para reagir com o K (Zheng *et al.*, 2007).

Previu-se ainda a presença de NaAlSi₃O₈ (~4,5 g/kg de combustível) entre os 700 e 800 °C. Antes dos 850 °C, o NaAlSi₃O₈ deveria decompor-se e podia contribuir para a formação de compostos fundidos, uma vez que se previu o seu aparecimento a partir dos 850 °C. Apesar de os alumino-silicatos de sódio serem mais estáveis do que os silicatos de sódio, que fundem a 540 °C (Risnes *et al.*, 2003), estes podem contribuir para a formação de aglomerados, uma vez que se fundem na gama de temperaturas geralmente usadas em processos de combustão em LF. De facto, comparativamente ao K, a presença de Na nos combustíveis pode ser bem mais problemática, o que se deve ao baixo ponto de fusão dos compostos de Na. Este é um dos motivos pelo qual a combustão de biomassa proveniente de zonas costeiras, designadamente as plantas halófilas, não deverá ser praticada sem tratamento prévio para remoção de sais solúveis.

O início da decomposição de KAlSi_2O_6 (s), a partir dos 850 °C leva a crer que também este possa contribuir para a formação de compostos fundidos. O $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s) deveria surgir a 850 °C, após a decomposição do $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ (s).

Na simulação com **15% de PP**, as cinzas do leito apresentaram um comportamento atípico, uma vez que a simulação previu uma composição das cinzas consideravelmente diferente da prevista na simulação para 25 % de PP e 5 % de PP. Tal facto foi mais evidente por os principais compostos previstos durante a simulação do ensaio com 25 % e 5 % de PP serem os mesmos, diferindo apenas nas frações mássicas envolvidas.

Os índices de fusibilidade avaliados no ponto 7.4.2 já tinham evidenciado que o ensaio de 15 % PP apresentava um comportamento atípico. De acordo com a Figura 7.20, a tendência para a ocorrência de *slagging* aumentaria gradualmente à medida que se introduzissem maiores quantidades de PP. No entanto, esta tendência foi atenuada na mistura com 15 % de PP. Qiu *et al.* (1999) efetuaram estudos de fusibilidade com misturas de carvões e, também constataram, tendo como referência as temperaturas de fusibilidade de cada carvão individual, que as temperaturas de fusibilidade das misturas nem sempre eram as expectáveis. Tendo em consideração a simulação efetuada no FactsageTM, esta alteração do índice de fusibilidades, baseada nos ensaios experimentais de fusibilidade, pode ser explicada pelo tipo de compostos formados. Dado que no ensaio com 15 % de PP se previu a formação de cordierite (99 % de $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$) em vez de clinopiroxênio, foi expectável que o índice de fusibilidades revelasse uma menor tendência para a ocorrência de *slagging* no ensaio com 15 % de PP, uma vez que os alumino-silicatos apresentam temperaturas de fusão mais elevadas do que os silicatos do grupo do clinopiroxênio, e portanto menos problemáticas.

Aparentemente, durante o ensaio com 15 % de PP, a formação de $\text{MgSO}_4 - \text{CaSO}_4$ (ss) (~99 % de CaSO_4) foi termodinamicamente favorável e por isso não havia Ca disponível para que se formasse clinopiroxênio (ss). Assim, foi prevista a formação de cordierite, cuja composição é maioritariamente $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$.

De acordo com a simulação, o CaSO_4 deveria decompor-se antes dos 850 °C e deveria formar-se gradualmente $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s). Entre os 800 e 900 °C, a cordierite deveria decompor-se e contribuir para a formação de clinopiroxênio (ss), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s) e MgSiO_3 (s). O aparecimento do clinopiroxênio, previsto a partir dos 800 °C, atingiu uma fração mássica máxima a 850 °C, sendo que o $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ foi o composto previsto em maior quantidade (77 %).

A massa de Fe_2O_3 (s) manteve-se praticamente constante ao longo da gama de temperaturas simuladas, assim como o $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ cuja formação se previu ser a 750 °C. Previu-se ainda a presença de 4,7 g de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (s)/kg de combustível cuja decomposição ocorreu a partir dos 800 °C.

Na simulação do ensaio com **5 % de PP**, os compostos previstos foram semelhantes aos previstos para 25 % de PP, residindo a diferença essencialmente no aumento da fração mássica de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s) em detrimento do KAlSi_2O_6 (s), especialmente à medida que a temperatura utilizada na simulação aumentou. Uma possível explicação para este facto poderá ter sido o aumento do teor de Ca proveniente do CP e a diminuição do K proveniente das PP.

Nas simulações efetuadas para as três misturas de PP/CP, verificou-se que a fração mássica de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (s) e de compostos fundidos era da mesma ordem de grandeza. Aparentemente, o $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (s) deveria decompor-se a partir dos 800 °C e contribuir para a formação de compostos fundidos que surgiriam a partir dos 850 °C. Nos três ensaios, a decomposição de algum KAlSi_2O_6 (s) próximo dos 850 °C, pareceu contribuir igualmente para o aumento da fração mássica de compostos fundidos.

Ensaio de BA/CC

Na simulação do ensaio com **100 % de BA** destaca-se a elevada presença de compostos fundidos, prevendo-se um aumento entre os 700 e 950 °C de 32 para 92 g/kg de combustível. Salienta-se ainda a previsão de $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (s) que se deveria decompor entre os 700 e 750 °C, contribuindo para o aumento de 32 para 74 g de compostos fundidos /kg de combustível.

Além do $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (s), que se deveria decompor entre os 700 e 750 °C, previu-se a formação de outros sólidos, nomeadamente de K_2SO_4 (s), MgSiO_3 (s), $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ (s) e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s). A fração mássica de K_2SO_4 (s) deveria ter aumentado entre os 700 e 750 °C (de 3,5 para 5,5 g/kg de combustível), ficando praticamente constante até aos 820 °C, e a partir desta temperatura deveria começar a decompor-se gradualmente até um nível vestigial a 950 °C. O MgSiO_3 (s) deveria manter-se praticamente constante na gama de temperaturas estudada (~ 3g/kg de combustível) e o $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ (s), previsto a 700 °C, deveria decompor-se próximo dos 820 °C e contribuir para um aumento da fração mássica de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s).

Próximo dos 820 °C previu-se a formação de aproximadamente 1 g de clinopiroxênio/kg de combustível, devendo este manter-se praticamente constante até aos 950 °C. A 820 °C o clinopiroxênio deveria ser constituído maioritariamente por $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (87 %), $\text{MgMgSi}_2\text{O}_6$ (6,4%), $\text{CaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (2,9%) e $\text{CaMgFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (2,8 %).

Os compostos simulados para o ensaio com **25% de BA** foram semelhantes aos previstos para o ensaio com 25 % de PP, destacando-se, no entanto, a presença de 7 g de cordierite/kg de combustível (78 % de $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ e 22 % de $\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$). A previsão de aluminosilicatos nos ensaios de co-combustão foi justificada pela contribuição do Al proveniente do carvão, sendo esta contribuição mais relevante no caso do CC do que do CP, designadamente com 1,2 % e 0,7 % de Al (b.h.).

Entre os 700 e os 950 °C previu-se a formação de aproximadamente 10 g de clinopiroxênio/kg de combustível. A 850 °C (temperatura próxima da do leito do ensaio experimental) o clinopiroxênio era constituído maioritariamente por $\text{FeFeSi}_2\text{O}_6$ (30 %), $\text{FeMgSi}_2\text{O}_6$ (30 %), $\text{FeAlSi}_2\text{O}_6^+$ (8,3 %), $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$ (5,8 %), $\text{MgMgSi}_2\text{O}_6$ (5,6%), $\text{FeFeAlSi}_2\text{O}_6^-$ (4,9 %), e $\text{FeMgAlSi}_2\text{O}_6^-$ (4,3 %).

Prevuiu-se a formação de compostos fundidos a partir dos 850 °C, para 25 % de BA. Apesar de a simulação com 100 % de BA ter previsto quantidades elevadas de compostos fundidos, inclusivamente superiores aos previstos na simulação com 100 % de PP, verificou-se que, na simulação com 25 % de BA, a fração mássica destes compostos era inferior à prevista para 25 % de PP, o que evidenciou a pertinência do carvão utilizado na co-combustão. A massa de compostos fundidos deveria variar entre 4,5 e 6,3 g/kg de combustível e o SiO_2 deveria ser o composto presente em maior quantidade (~70%).

Para 25 % de BA, a fração mássica de KAlSi_2O_6 (s) e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s) deveria ter-se mantido praticamente constante entre os 700 e 950 °C, em cerca de 35 e 7 g/kg de combustível, respetivamente. Entre os 700 e 800 °C previu-se a presença de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (s) (2,3 g/kg de combustível), mas a partir de 850 °C este deveria decompor-se. O $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ (s) presente a 700 e 750 °C (1,9 g/kg de combustível) deveria decompor-se a partir dos 800 °C, e o fósforo deveria formar $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s).

Na simulação com **15 % de BA**, os compostos previstos eram muito semelhantes aos do ensaio com 25 % de BA, sendo a principal diferença o aumento de cordierite (19 g/kg de combustível) e diminuição de clinopiroxênio (~7 g/kg de combustível). Comparativamente com a simulação efetuada para 25 % de BA, previu-se uma diminuição de 35 g para 25 g de KAlSi_2O_6 /kg de

combustível e uma diminuição pouco significativa de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s). Os compostos fundidos surgiriam a temperaturas próximas dos 850 °C, sendo constituídos maioritariamente por SiO_2 .

Durante a co-combustão com **5 % de BA**, devido à contribuição do CC, destacou-se novamente a previsão de um aumento da fração mássica de cordierite (32 g/kg de combustível) e uma diminuição da massa de clinopiroxênio (2 g/kg de combustível). Previu-se ainda uma diminuição da fração mássica de KAlSi_2O_6 (s). Os compostos fundidos deveriam surgir na proximidade dos 850 °C. Constatou-se que à medida que a proporção de carvão aumentava, a massa de compostos fundidos diminuía.

Na simulação com 15 % de BA e 5 % de BA previu-se igualmente a presença de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (s) que se deveria decompor a 800 °C. O $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ (s) previsto deveria decompor-se próximo dos 750 °C, formando-se posteriormente $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s).

Ensaio de PM/CC

Relativamente à simulação com **100 % de PM** refira-se que, comparativamente com os ensaios simulados para 100 % de PP e 100 % de BA, a escala do gráfico foi reduzida de 100 para 10 g/kg de combustível devido ao reduzido teor de cinzas das PM. Entre os 700 e 950 °C previu-se a formação de compostos fundidos, maioritariamente SiO_2 e K_2O . No entanto, a fração mássica destes compostos manteve-se praticamente constante ao longo da gama de temperaturas simuladas, provavelmente porque não foi prevista a formação de $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (s), composto responsável por um aumento significativo da fração mássica de compostos fundidos, nos ensaios com 100 % de PP e 100 % BA .

Previu-se ainda a formação de aproximadamente 1,7 g clinopiroxênio/kg de combustível (91 % de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ e 8,9 % de $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) e 1 g de wollastonite/kg de combustível (das quais 98 % eram CaSiO_3).

Em quantidades reduzidas, previu-se a formação de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (s) que se deveria decompor entre os 850 e 900 °C. Tal como na maioria dos ensaios simulados, previu-se ainda a formação de $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ (s) que se deveria decompor entre os 900 e 950 °C, permitindo a formação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s). Bostrom *et al.* (2012) também observaram que, nas cinzas de biomassa lenhosa, os compostos de P surgiam essencialmente como $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ (s) e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s). Os autores sugeriram que a

presença de um composto em detrimento do outro pudesse estar relacionada com a temperatura e pressão de vapor da água formada na combustão.

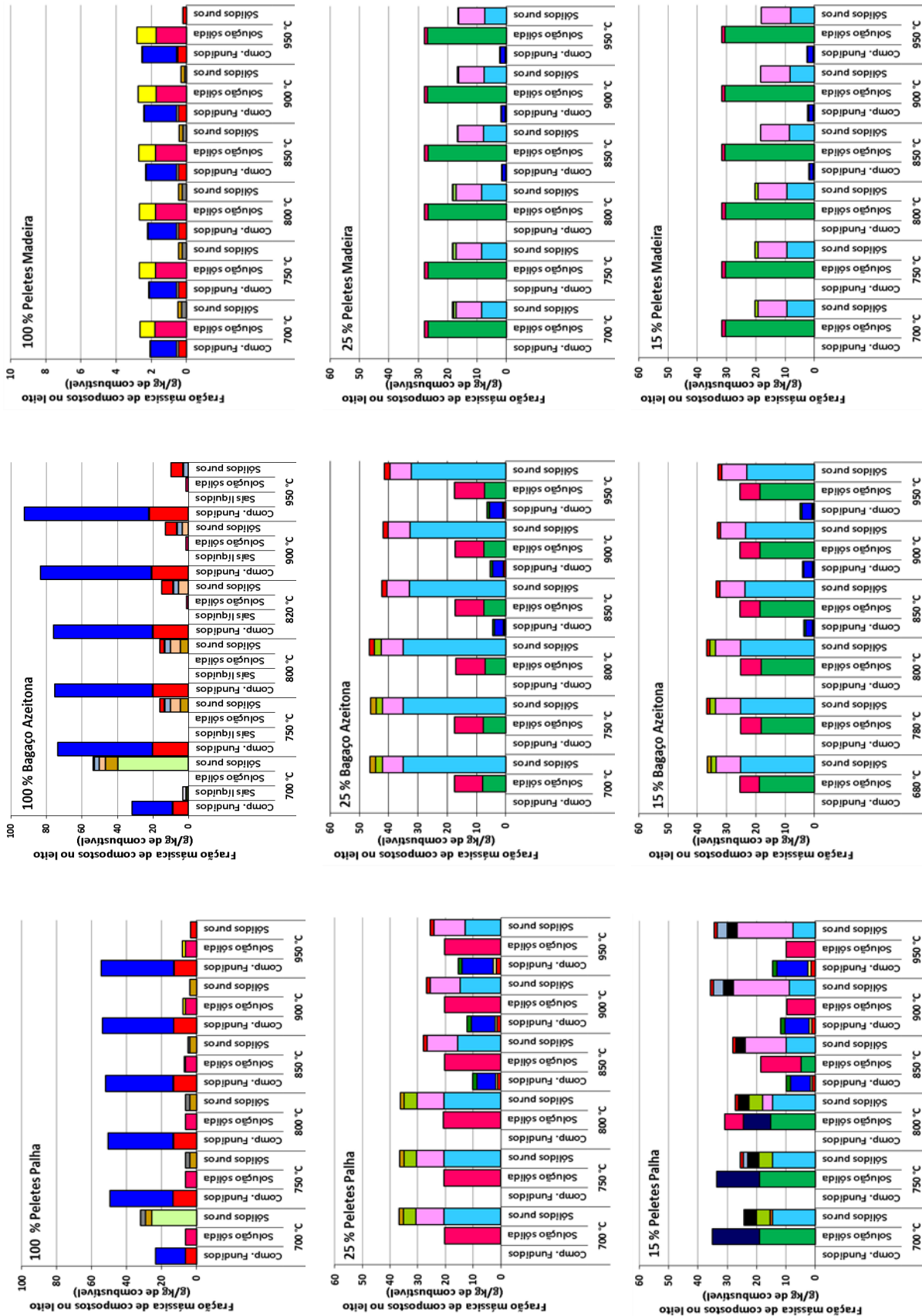
Comparativamente com os ensaios simulados para 100 % de PP e 100 % de BA, além de as quantidades de compostos fundidos terem sido reduzidas, estes representaram no máximo 45 % dos compostos presentes no leito, enquanto que, no caso das PP e BA, os compostos fundidos chegaram a representar respetivamente 90 % e 97 %, das cinzas acumuladas no leito.

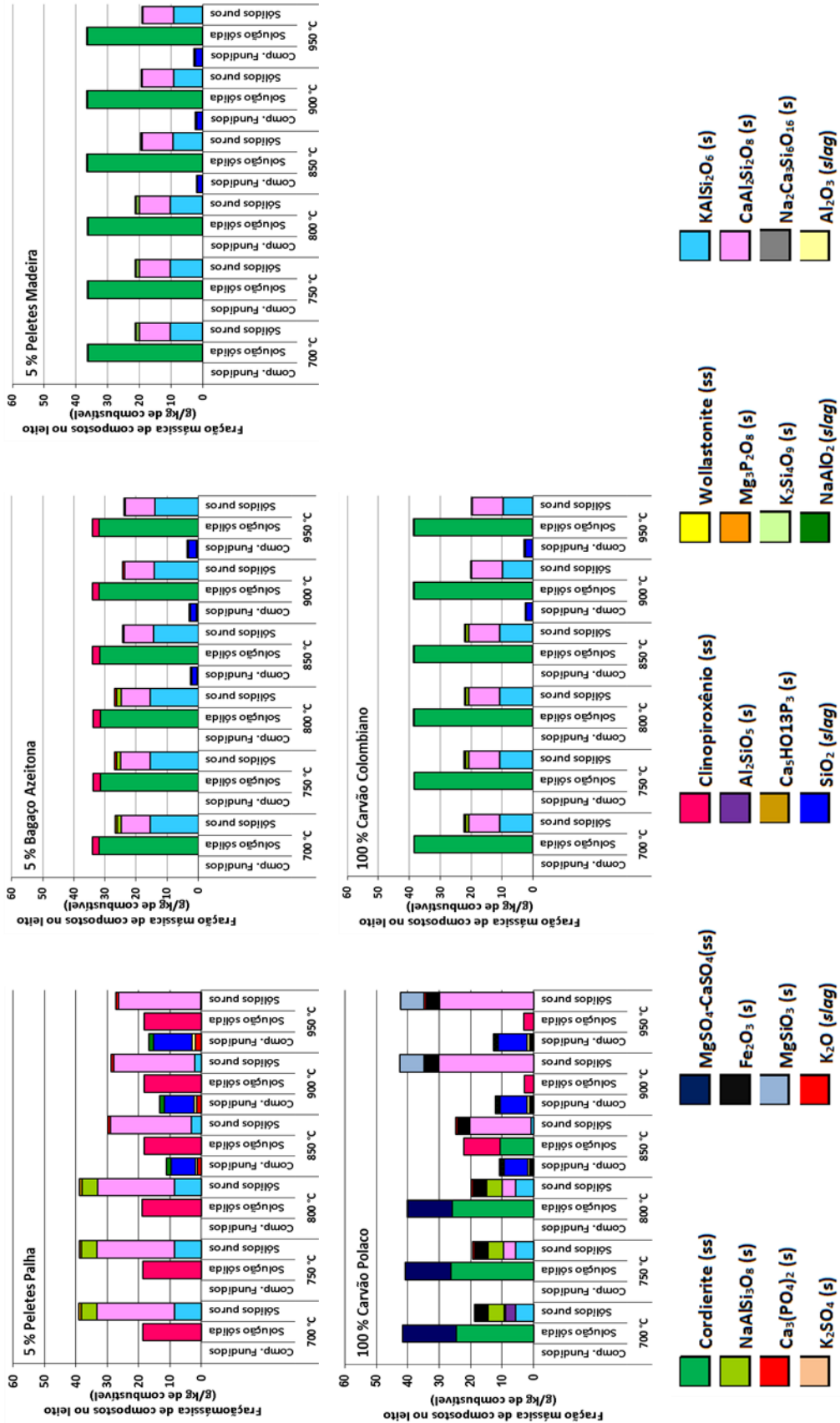
Na simulação para **25 % de PM** previu-se a formação de compostos fundidos a partir dos 850 °C, mas em quantidades reduzidas (entre 1,7 e 2,3 g/kg de combustível), sendo maioritariamente SiO₂. Entre os 700 e 950 °C previu-se a presença de cordierite (~27 g/kg de combustível) e uma quantidade reduzida de clinopiroxênio (~1,2 g/kg de combustível). A 850 °C, a cordierite prevista era composta por 58 % de Al₄Fe₂Si₅O₁₈ e 42 % de Al₄Mg₂Si₅O₁₈. O clinopiroxênio deveria ser constituído por uma mistura de vários compostos, destacando-se a presença de FeFeSi₂O₆ (36 %), FeAlSi₂O₆⁺ (19 %), FeFeAlSi₂O₆⁻, (19 %) e FeAlAlSi₂O₆ (10 %).

A fração mássica de KAlSi₂O₆ (s) e CaAl₂Si₂O₈ (s) era equivalente, e manteve-se praticamente constante entre os 700 e 950 °C (valores próximos de 8 g/kg de combustível). O NaAlSi₃O₈ (s) encontrava-se em quantidades reduzidas (0,9 g/kg de combustível) e decompunha-se a partir dos 800 °C.

Os compostos e quantidades previstas durante a simulação para **15 % de PM** e **5 % de PM** foram muito semelhantes aos referidos anteriormente para o ensaio com 25 % de PM, o que se justificou pela reduzida fração mássica de cinzas das PM (0,4%), comparativamente com o CC (8,3 %). Na simulação, um aumento da proporção de PM, de 5 para 25 %, teve um efeito na diluição do teor de compostos pouco representativos e, não interferiu no tipo de compostos previstos.

As quantidades e tipo de compostos previstos na simulação para **100 % de CP** e **100 % de CC** foram bastante distintas, o que de algum modo é concordante com as diferenças dos índices (Tabela 7.5), relativamente à tendência para formação de *slagging* e *fouling*. Previu-se que a formação de compostos fundidos no caso do CP ocorreria na proximidade dos 850 °C, enquanto que no caso do CC deveria ocorrer próximo dos 900 °C. Apesar de nos compostos fundidos de ambos os carvões o SiO₂ ser o composto maioritário, a massa de compostos fundidos era muito superior no CP, designadamente uma média de 12 g/kg de combustível para o CP e 2,5 g/kg de combustível no CC.





ss: solução sólida; s: sólidos puros; slag: compostos fundidos

Figura 8.4. Fração mássica dos compostos no leito (g/kg de combustível) obtida por simulação no FactsageTM

Na simulação com 100 % de CP previu-se que a fração mássica de cordierite se deveria manter constante entre os 700 e 800 °C (~ 26 g/kg de combustível), diminuir para 10 g/kg de combustível a 850 °C, e posteriormente deveria decompor-se, dando origem à formação de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s) e MgSiO_3 (s).

Entre os 700 e 800 °C salienta-se a presença de $\text{MgSO}_4\text{-CaSO}_4$ (ss), a qual a 800 °C seria constituída por 99,8 % de CaSO_4 . A decomposição do CaSO_4 com o aumento da temperatura permitiria a libertação do Ca, que ficava disponível para formar $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s). Apesar de a decomposição do CaSO_4 dever ocorrer essencialmente a partir dos 1200 °C, esta pode ser acelerada pela presença de carbono ou pelas condições redutoras que se podem observar na zona do leito (Cheng *et al.*, 2003). Previu-se igualmente um aumento da fração mássica de clinopiroxênio (77 % de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ a 850 °C). Antes dos 900 °C, o clinopiroxênio deveria decompor-se e previu-se um aumento da fração mássica de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (s).

Entre os 700 e os 800 °C previu-se ainda a formação de KAlSi_2O_6 (s) e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (s), que a 850 °C se deveria decompor. Na gama de temperaturas simulada, a fração mássica de Fe_2O_3 (s) foi de aproximadamente 4 g/kg de combustível.

A 700 °C previu-se a presença de 3,1 g de Al_2SiO_5 /kg de combustível, que aparentemente reagiria com o Ca proveniente da decomposição do CaSO_4 (entre os 700 e 750 °C estimou-se uma diminuição de 17 para 14 g de CaSO_4 /kg de combustível), prevendo-se por isso a 750 °C a formação de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s).

Na simulação para 100 % de CC destaca-se o facto de que, entre os 700 e 950 °C, os compostos previstos se deverem manter praticamente inalterados. A cordierite era o composto presente em maior quantidade, nomeadamente 38 g/kg de combustível, dos quais 62 % correspondiam a $\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ e 38 % $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$.

De acordo com a simulação, na gama de temperaturas estudada, previu-se a formação de quantidades idênticas de KAlSi_2O_6 (s) e de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (s), nomeadamente 10 g/kg de combustível. Previu-se que os compostos fundidos surgiriam a partir dos 900 °C, em parte devido à decomposição de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (s) que ocorreria acima dos 850 °C.

8.1.2. Comparação dos dados da modelação com os resultados experimentais

Com o intuito de validar os compostos previstos pelo FactsageTM efetuou-se a comparação entre estes e os resultados das análises efetuadas por DRX e MEV-EED às amostras de leito.

As cinzas do leito dos ensaios efetuados com 100 % de biomassa foram analisadas. No entanto, devido à elevada fração mássica de areia de sílica no leito, comparativamente com a fração mássica de cinzas do combustível, a diluição das cinzas foi elevada. Assim, para além dos compostos identificados, é provável que outros compostos estivessem presentes nas cinzas, mas em quantidades inferiores ao limite de quantificação desta técnica analítica. Salienta-se ainda que os compostos fundidos, que no caso do ensaio com 100 % de PP e 100 % de BA representavam uma fração significativa das cinzas do leito, por serem compostos amorfos, não são identificáveis por esta técnica analítica, que apenas identifica estruturas cristalinas.

Os compostos identificados por DRX (Figura 8.5) nas cinzas de leito do ensaio com **100 % de PP**, para além do SiO₂ proveniente da areia, foram também o KCl, Ca(PO₄)₂, Ca₂P₂O₇ e Ca₂(SiO₄). A presença de compostos de fósforo e do silicato de cálcio coincidiu com o previsto pela modelação. O facto de o arranjo estrutural das moléculas, previsto pela modelação e observado por DRX, nem sempre coincidirem, pode ser justificado em parte por limitações associadas às bases de dados utilizadas, nomeadamente o Fact 53, FToxid e FTSalt para a simulação e a base de dados Jade para a DRX.

Por DRX identificou-se a presença de KCl nas cinzas do leito, no entanto, este composto não foi previsto pela modelação, porque se assumiu que todo o Cl era reativo, e por isso este não foi considerado nesta etapa da simulação. De facto, se as PP não fossem um combustível problemático, o ensaio teria decorrido a temperaturas entre os 800 e 850 °C, e neste caso todo o KCl presente na matriz deveria ter volatilizado, uma vez que a volatilização do KCl deveria ocorrer entre os 700 e 800 °C (Knudsen *et al.*, 2004). No entanto, para evitar problemas de aglomeração, a temperatura do leito foi mantida a 700 °C e, por isso algum do KCl, que foi identificado como composto maioritário nas cinzas das PP obtidas a 550 °C (Figura 7.4), foi igualmente identificado nas cinzas de leito. Este facto leva a crer que nem toda a biomassa é sujeita aos picos de temperatura observados na zona do *freeboard* (Figura 5.7), e que a combustão de algumas partículas de PP ocorre apenas na zona de leito, onde a temperatura é inferior. A presença de compostos fundidos nos ensaios efetuados com 100 % de PP pode ter contribuído para a captura

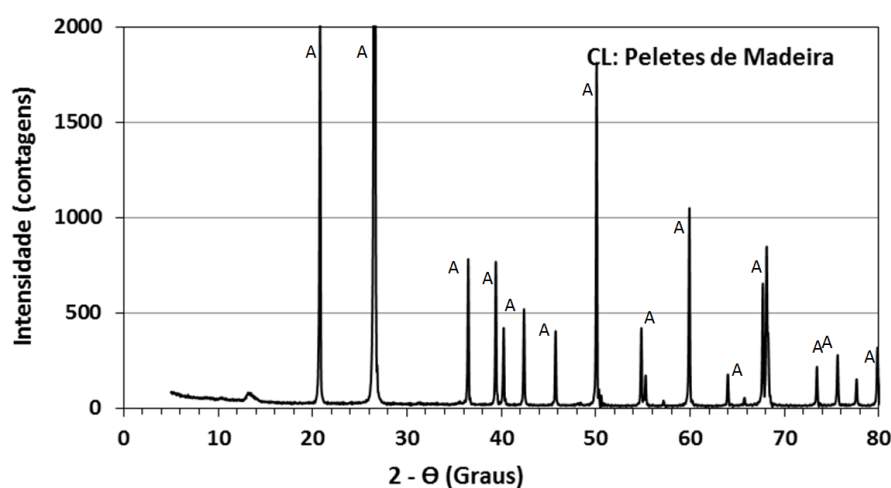
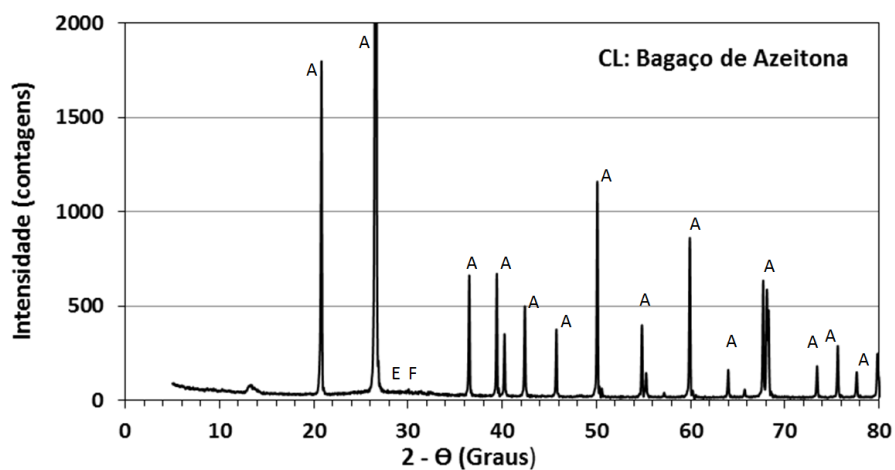
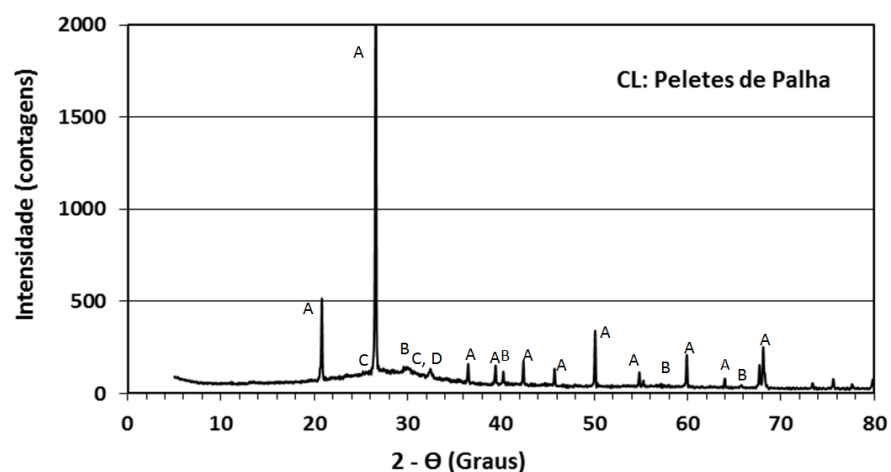
de uma fração de partículas de combustível alimentadas no reator, diminuído deste modo a sua mobilidade entre o leito e a zona do *freeboard*, onde se atingiram temperaturas mais elevadas.

A análise de DRX efetuada às cinzas do leito (Figura 8.5) provenientes do ensaio com **100 % de BA** permitiu identificar a presença de SiO_2 , K_4SiO_4 e $\text{K}_6\text{Si}_3\text{O}_9$. A modelação previu igualmente a presença de silicatos de potássio, contudo a estrutura do composto prevista foi diferente, designadamente $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (s). De acordo com a simulação, o $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (s) deveria decompor-se entre os 700 e 750 °C, e contribuir para a formação de compostos fundidos. O diagrama de fases ternário de $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ (Figura 4.1) prevê igualmente a decomposição térmica do $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ entre os 700 e 750 °C.

Geralmente, as bases de dados do FactsageTM preveem que comparativamente com outros silicatos de potássio, a formação de $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ seja termodinamicamente favorável (Miller e Miller, 2007; Glazer, 2007). No entanto, é possível que devido ao tempo de residência do combustível no leito e a ocorrência de reações entre a areia de sílica e as partículas de cinzas, tal como observado na Figura 7.24, outro tipo de silicatos de potássio, com temperaturas de fusão mais elevadas, se possam ter formado. A presença de diferentes estruturas de silicatos de potássio, a 766 °C, é compatível com o facto de a maioria dos silicatos de potássio fundir a temperaturas superiores a 750 °C, tal como pode ser observado no diagrama de fases ternário.

Eventualmente devido ao efeito de diluição da areia, a análise de DRX efetuada às cinzas de leito do ensaio com 100 % de BA permitiu identificar apenas três compostos. No entanto, a análise efetuada às cinzas de BA obtidas em mufla a 550 °C (na ausência de areia), permitiu identificar a presença de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, K_2SO_4 e KOH . A presença de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e K_2SO_4 é compatível com os resultados da simulação, e a ausência de KOH é justificada pela sua volatilidade. De acordo com Knudsen *et al.* (2004^b), nas biomassas com pouco Si e Cl, o K é gradualmente libertado como KOH , entre os 700-800 °C, como resultado da decomposição do K_2CO_3 .

A análise de DRX, efetuada às cinzas do leito (Figura 8.5) do ensaio realizado com **100 % de PM**, foi pouco informativa na medida em que apenas o SiO_2 proveniente da areia de sílica foi identificado, o que se justifica pela elevada diluição das cinzas com a areia utilizada como material do leito. Salienta-se, no entanto, que a formação de clinopiroxênio e wollastonite foi concordante com a elevada fração de Ca nas cinzas a 550 °C, identificado sob a forma de CaCO_3 na Figura 7.5. Uma vez que o CaCO_3 se decompõem próximo dos 600 °C (L'vov, 2002), o Ca fica disponível para formar outros compostos.



A: SiO_2 B: KCl C: $\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_2$ D: $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ E: $\text{K}_6\text{Si}_3\text{O}_9$ F: K_4SiO_4

Figura 8.5. Difratogramas das CL dos ensaios de mono-combustão de PP,BA e PM

As amostras do leito provenientes dos ensaios efetuados com 100 % de PP e 100 % de BA foram analisadas por MEV-EED. Uma vez que por MEV-EED se obtém apenas informação sobre a composição elementar semi-quantitativa das cinzas do leito/aglomerados, esta análise apenas permitiu estabelecer uma relação entre a composição elementar e os compostos simulados pelo Factsage™.

No ensaio efetuado com **100 % de PP**, a análise por MEV-EED (Figura 7.22) permitiu distinguir três tipos de zonas, nomeadamente partículas de areia, partículas discretas de cinzas e compostos aparentemente fundidos. As partículas de areia eram compostas por Si e O (ex. zona A1, A3 e A5 da Figura 7.22). As partículas discretas eram compostas por diferentes elementos químicos, mas aparentemente não tinham um efeito de aglutinação, tal como pode ser observado na zona A2 e A7 da Figura 7.22. Na zona A2 identificou-se a presença de O, Si, K, Mg e Fe, o que poderia corresponder aos compostos de clinopiroxênio previstos pelo Factsage™. Na zona A7 identificou-se a presença de O, Ca, S e Si, o que poderia corresponder à presença de sulfato de cálcio e algum silicato de cálcio. Apenas a presença de silicatos de cálcio é concordante com o previsto pela simulação, que previu a formação de wollastonite a partir dos 900 °C. Relativamente aos compostos visivelmente fundidos, destaca-se a presença de Si, O e K, o que é concordante com o facto de os compostos fundidos previstos na simulação serem constituídos essencialmente por SiO₂ e K₂O provenientes da decomposição térmica de K₂Si₄O₉. Identificou-se, no entanto, a presença de Ca. Contudo, na simulação, a sua contribuição para os compostos fundidos foi reduzida (0,04 % de CaO).

Relativamente à observação das cinzas do leito/aglomerados, obtidas no ensaio com **100 % de BA**, na Figura 7.24 destacou-se o facto de a superfície das partículas de areia, terem um revestimento, constituído por Si, O e K (zona B2, B3 e B6). Aparentemente foram estes elementos que contribuíram para a adesão entre as partículas de areia, o que é concordante com o facto de a simulação ter previsto que os compostos fundidos eram constituídos maioritariamente por SiO₂ e K₂O. Na imagem obtida por MEV-EED observou-se ainda a presença de cinzas, com composição variada, nomeadamente, O, K, Si, P, Ca, Fe, Mg, Al e Cl. A identificação de P e Ca é concordante com a previsão da formação de Ca₅HO₁₃P₃ (s) e Ca₃(PO₄)₂. O Ca, assim como o Mg, Fe, Si e O são elementos constituintes do clinopiroxênio, que de acordo com a simulação se deverá formar durante a combustão de 100 % BA. Na análise por MEV-EED identificou-se a presença de Mg e a modelação previu também a formação de MgSiO₃ (s). O Cl identificado na análise semi-

quantitativa das cinzas do leito (Tabela 7.8) deverá estar associado aos sais líquidos previstos a 700 °C, uma vez que o KCl corresponde a 27 % dos sais formados.

8.2. Modelação termodinâmica de fenómenos de *fouling*

O comportamento dos gases, à medida que a temperatura decresce, foi avaliado para os ensaios de combustão e co-combustão realizados com PP, BA, PM, CP e CC.

Avaliou-se a formação de massas de condensados com a descida de temperatura dos gases, nomeadamente entre os 850 e 150 °C, para os 14 ensaios realizados.

Devido ao elevado teor de matérias voláteis das biomassas, comparativamente com os carvões, o perfil de temperaturas durante a combustão destes combustíveis foi diferente, i.e., no caso das biomassas foram observadas temperaturas de combustão mais elevadas na zona do *freeboard*, enquanto que, para os carvões as temperaturas foram mais elevadas na zona de leito. No entanto, tendo em consideração que durante os ensaios realizados no LF se atingiram em média temperaturas em redor dos 850 °C, na zona de leito e/ou *freeboard* (Figuras 5.7 a 5.9), optou-se por considerar, na simulação da tendência para *fouling*, os gases formados a 850 °C. A simulação do arrefecimento dos compostos gasosos formados a 850 °C permitiu avaliar a condensação dos mesmos a diferentes temperaturas.

Para os ensaios de combustão e co-combustão realizados, a temperatura dos gases à saída da zona do *freeboard* em direção ao topo do reator, variou entre os 604 e 766 °C, consoante as proporções de biomassa ou carvão utilizadas. Assim, é provável que a maior parte da condensação dos compostos gasosos, tenha ocorrido ainda no interior do reator, especialmente nos ensaios com maiores frações mássicas de carvão.

Por outro lado, além das diferenças de composição química dos diferentes tipos de combustível, a variação de temperatura dos compostos gasosos, à medida que atravessam o reator e as condutas de gases, influencia a quantidade de depósitos formados na instalação. Quanto mais elevada for a temperatura dos gases que saem do interior do reator, maior é a probabilidade de estes condensarem nas condutas de gases, o que também contribui para o aumento dos problemas de *fouling* geralmente associados ao uso de biomassa.

Durante a simulação avaliou-se a massa de condensados (compostos sólidos puros, soluções sólidas e sais líquidos) por gamas de temperatura, avaliando desta forma a probabilidade de estes se depositarem no interior do reator, condutas de gases e ciclones. A temperatura final usada na simulação foi de 150 °C, ou seja, a temperatura dos gases junto à chaminé. Mecanismos como o impacto por inércia ou difusão térmica não estão considerados neste tipo de simulação.

Nos ensaios de mono-combustão de PP e BA, a massa de condensados prevista variou entre 18 g/kg de combustível e 15 g/kg de combustível, respetivamente. Nos ensaios de co-combustão, à medida que a fração mássica de carvão aumentou, foi previsto uma diminuição da massa de condensados, o que se justifica pela reduzida fração de elementos reativos dos carvões, comparativamente com as biomassas estudadas. Para as PM, a simulação indicou que a massa de condensados seria de aproximadamente 2 g/kg de combustível, o que é um valor muito reduzido comparativamente com os obtidos para PP e BA.

Os dois carvões estudados apresentaram um comportamento ligeiramente diferente durante a simulação: para o CP estimou-se que a massa de condensados seria de aproximadamente 0,8 g/kg de combustível, enquanto que para o CC a quantidade de condensados foi de apenas 0,06 g/kg de combustível.

Apesar de a massa de condensados, no caso das PM, ser reduzida, comparativamente com as determinadas para PP e BA, as diferenças entre as biomassas e os carvões é evidenciada na Figura 8.6, o que se justifica pelas diferenças em termos de reatividade dos elementos constituintes da matriz dos combustíveis.

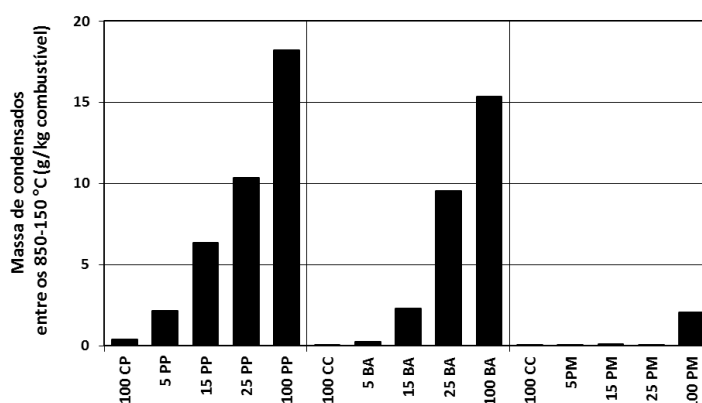


Figura 8.6. Massa de condensados formados durante o arrefecimento dos gases entre 850 e 150 °C

A quantidade de sais líquidos nos condensados (simulada) foi usada para avaliar a tendência para a ocorrência de *fouling*, tal como proposto por Backman *et al.* (1987), citado por Zevenhoven-Onderwater *et al.* (1999). Uma vez que a simulação indicou que a condensação dos compostos gasosos ocorria maioritariamente entre os 850 e os 650 °C (Figura 8.7), o estudo focou-se nesta gama de temperaturas. Na Figura 8.8 está ilustrada a percentagem de sais líquidos nos condensados formados entre 850 e 650 °C.

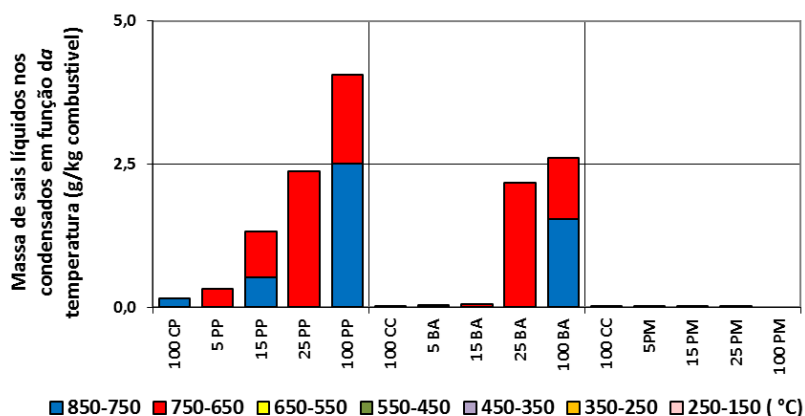


Figura 8.7. Massa de sais líquidos nos condensados durante a diminuição da temperatura dos gases entre os 850 e os 150 °C

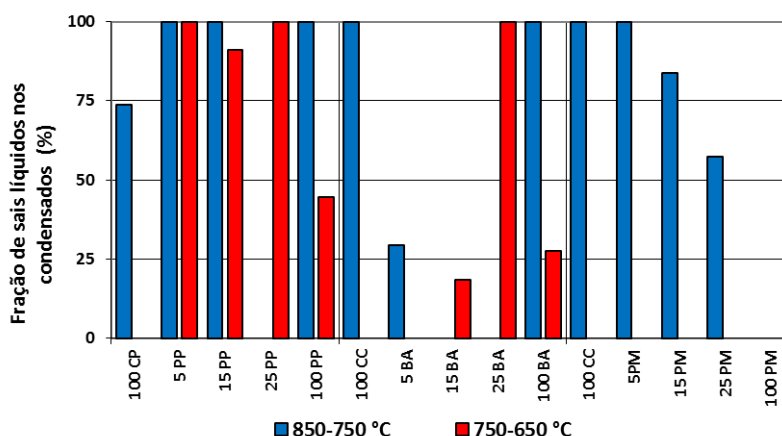


Figura 8.8. Fração mássica de sais líquidos nos condensados entre os 850 e os 650 °C

Pela observação da figura 8.8, concluiu-se que entre os 850 e os 750 °C, de acordo com a simulação do FactsageTM, todos os ensaios realizados no LF (exceto com 100 % de PM) apresentavam uma percentagem de sais líquidos, nos condensados, superior a 15 %, sendo inclusivamente superior a 70 % na maioria dos ensaios. De acordo com Backman *et al.* (1987), citado por Zevenhoven-Onderwater *et al.* (1999), uma percentagem de sais líquidos nos

condensados entre 15 % e 70 % significa que a tendência para *fouling* é elevada, e percentagens superiores a 70 % não implicam problemas adicionais em termos de *fouling* ou *slagging*. Por outro lado, Plaza *et al.* (2009) consideram que quando a fração de sais líquidos nos condensados é superior a 70 % é de esperar que o *slagging* seja acentuado.

Pela observação das Figuras 8.7 e 8.8 concluiu-se que a avaliação da tendência para *fouling* não se deve basear apenas na percentagem de sais líquidos nos condensados. Apesar de uma percentagem de sais líquidos nos condensados superior a 15 % indicar que provavelmente irão ocorrer problemas relacionados com a formação de depósitos, a massa total de sais líquidos deve ser igualmente avaliada. Por exemplo, a percentagem de sais líquidos nos condensados dos ensaios realizados com 25 % de PM e 5 % de BA é superior a 15 %. No entanto, a massa total de sais líquidos é reduzida, e por isso o crescimento dos depósitos poderá ocorrer, mas de uma forma lenta.

Pela observação da Figura 8.7 conclui-se que a tendência para a ocorrência de *fouling* deverá ser mais significativa no caso dos ensaios com 100 % de PP e 100 % de BA. No entanto, nos ensaios com 25 % de PP e 25 % de BA também é de esperar que ocorra formação de depósitos. De acordo com a simulação, os ensaios com PP são de facto mais problemáticos, o que poderá estar também relacionado com o carvão utilizado na mistura. De facto, o teor de Cl no CP é muito superior ao do CC, 0,26 % e 0,07 %, respetivamente, o que significa que, na presença do K reativo proveniente das PP, poderá ter-se formado KCl.

8.2.1. Compostos previstos quando a temperatura dos gases diminui

A composição química dos compostos formados durante os ensaios com PP/CP, BA/CC e PM/CC, prevista pelo FactsageTM foi simulada entre os 850 e 150 °C, com intervalos de temperatura de 100 °C. A Figura 8.9 apresenta a composição química obtida por simulação, bem como o estado físico dos compostos para os ensaios de combustão e co-combustão. A composição dos gases formados a 850 °C foi simulada, considerando a fração de elementos reativos estimada pela análise química fracionada e o ar total fornecido (kg de O₂ e N₂ fornecido/ kg de combustível).

Uma vez que o objetivo do estudo foi avaliar a tendência para a ocorrência de *fouling*, apenas os compostos gasosos que continham elementos identificados na literatura como problemáticos,

nomeadamente o Cl, S e elementos alcalino e alcalino-terrosos foram representados na Figura 8.9.

Os compostos obtidos por simulação com o FactsageTM foram comparados com os dados experimentais. Os elementos e compostos cristalinos presentes nas cinzas de ciclone e numa sonda de deposição colocada na zona superior do *freeboard* foram identificados, respetivamente, por MEV-EED e DRX.

Apenas pode ser estabelecida uma relação qualitativa entre os dados simulados e os dados experimentais, uma vez que os estudos de equilíbrio químico baseiam-se apenas em reações químicas, não reproduzindo a elutriação e outros fenómenos físicos que podem ter um papel significativo no transporte e deposição de partículas no LF.

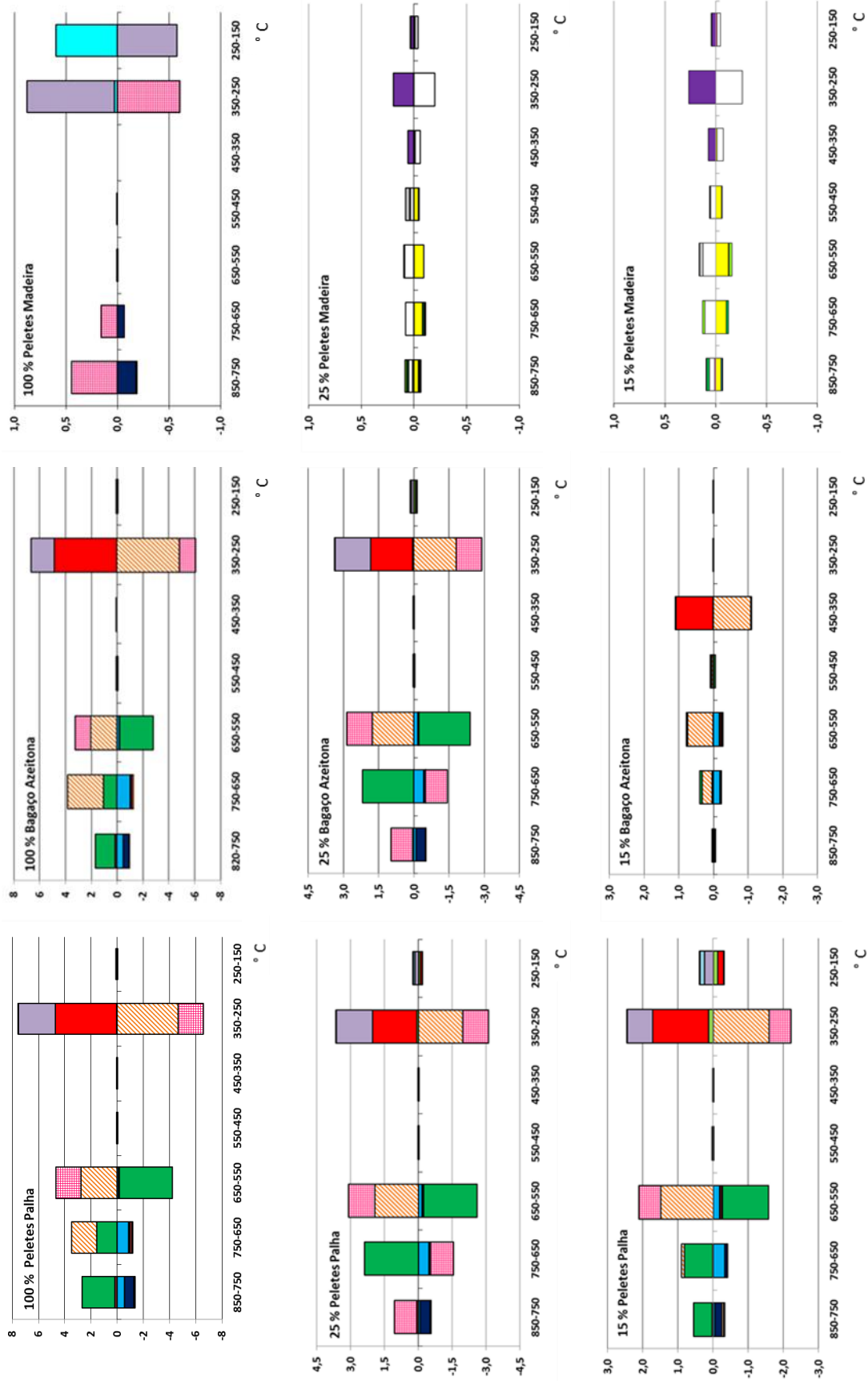
Na Figura 8.9 observa-se que os compostos previstos para os efluentes gasosos formados na combustão de 100 % de PP e 100 % de BA foram semelhantes, bem como a temperatura à qual estes eram formados e/ou se decompunham. Verificou-se que a formação de sais líquidos deverá ocorrer quando os gases arrefecem entre os 850 e 650 °C e que a presença destes sais líquidos desapareceu entre os 650 °C e 550 °C. A massa de sais líquidos é muito relevante na medida em que é a sua quantidade que determina a tendência para a ocorrência de *fouling*, quando a temperatura diminui e os sais solidificam.

Entre os 750 e 550 °C não se previu a formação de compostos sólidos puros, mas apenas de solução sólida, nomeadamente de KCl-KOH (ss) e K,Na//CO₃,SO₄ (ss). Entre os 350 e 250 °C previu-se a formação de compostos puros, designadamente de KCl (s) e KNO₃ (s).

De acordo com o FactsageTM, durante os ensaios realizados com 25 % de PP e 25 % de BA, o comportamento em termos de formação de compostos deverá ser semelhante, e o efeito de diluição associado à redução da fração mássica de biomassa em co-combustão é evidente (a escala dos gráficos da Figura 8.9 foi reduzida de 8 para 4,5 g de composto/kg de combustível).

Nos ensaios realizados com 15 % de PP e 15 % de BA, as diferenças entre os combustíveis são mais acentuadas. Destaca-se que no ensaio realizado com 15 % de PP previu-se a formação de K,Na//CO₃,SO₄ (ss) entre os 650 e 550 °C e de KNO₃ (s) entre 350 e 250 °C, enquanto que no ensaio com 15 % de BA a presença destes compostos não foi significativa.

Comportamento dos compostos durante o arrefecimento dos gases (g/kg de combustível)



Comportamento dos compostos durante o arrefecimento dos gases (g/kg de combustível)

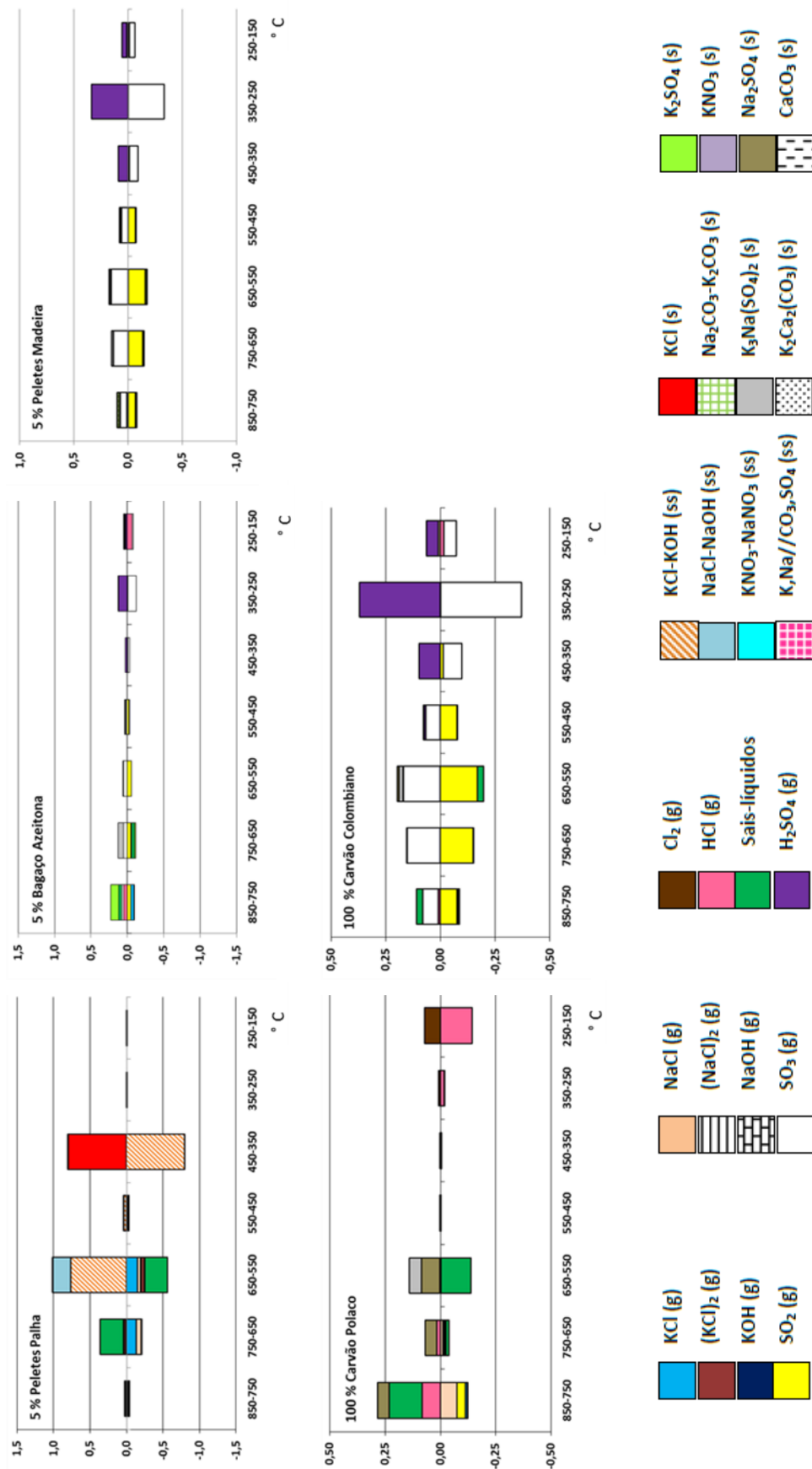


Figura 8.9. Comportamento dos compostos que contém cloro, enxofre e elementos alcalinos e alcalino-terrosos durante o arrefecimento dos gases

À medida que a proporção de carvão na mistura aumenta, as características dos diferentes carvões nas misturas de combustíveis tornam-se mais evidentes. Uma vez que no ensaio com 15 % de BA a fração de Cl era inferior à do ensaio com 15 % de PP, é provável que uma menor fração de K tenha passado para a fase gasosa, e por isso, na simulação a presença de compostos de K foi menor no ensaio com 15 % de BA. Este facto foi ainda mais evidente nas simulações efetuadas para 5 % de PP e 5 % de BA. Salienta-se que os cloretos alcalinos são habitualmente os principais responsáveis pela formação de compostos fundidos quando a temperatura dos gases arrefece, e a sua presença está diretamente relacionada com o *fouling*.

No caso das PM, devido à ausência de Cl e S (valores inferiores ao limite de quantificação instrumental), previu-se a formação de carbonatos alcalinos, que a temperaturas baixas se decompõem e formaram nitratos alcalinos. Na simulação dos compostos formados durante os ensaios de co-combustão de CC e PM, verificou-se que o CC determinou o tipo de compostos formados, dado o reduzido teor de cinzas das PM, verificando-se essencialmente a formação de compostos de S.

A simulação dos compostos formados durante a combustão dos dois carvões difere, em parte, devido às diferenças na fração mássica de Cl, nomeadamente 0,26 % no CP e 0,07 % no CC. Assim, para o CP, previu-se essencialmente a formação de sais líquidos, HCl (g), Na₂SO₄ (s), e K₃Na(SO₄)₂ (s). A presença de Na reativo no CP é evidenciada na simulação, sendo que, em termos de *fouling*, o papel do Na durante a combustão dos carvões é conhecido, e desde há muito que é alvo de investigação (Hodges *et al.*, 1989). A temperaturas baixas, entre os 250 e 150 °C, previu-se que o CP formasse Cl₂ (g).

Para o CC previu-se essencialmente a formação de compostos de S, nomeadamente a formação de SO₃ em detrimento do SO₂ à medida que a temperatura desceu, e a partir dos 450 °C iniciou-se a formação de H₂SO₄ (g). De acordo com a simulação, a formação de sais líquidos durante combustão de CC é bastante reduzida.

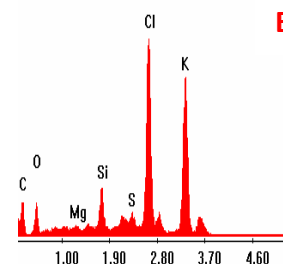
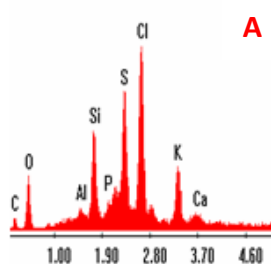
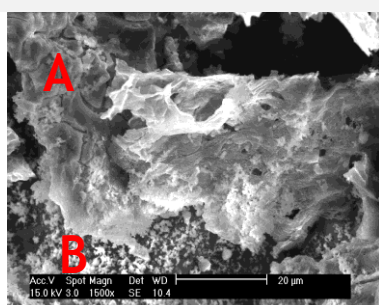
8.2.2. Comparação dos dados da modelação com os resultados experimentais

As partículas recolhidas na sonda de deposição (Figura 7.27) e as cinzas retidas no 1Cic e 2Cic durante os ensaios de mono-combustão realizados com biomassa foram caracterizadas por DRX. A caracterização morfológica por MEV-EED foi efetuada para as cinzas do 1Cic e partículas

recolhidas na sonda dos ensaios realizados com 100 % e 15 % de PP e BA, assim como para as partículas recolhidas na sonda dos ensaios realizados com 100 % de CP e CC.

Na Figura 8.10 pode ver-se a imagem obtida por MEV-EED das partículas recolhidas na sonda de deposição durante os ensaios realizados com **100 % e 15 % de PP**. Em ambos os casos foi possível identificar a presença de Cl e K por MEV-EED, tendo-se posteriormente confirmado a presença de KCl por DRX no ensaio de 100 % de PP. A presença de KCl está de acordo com o previsto pela simulação no Factsage™, uma vez que a modelação previu a formação de KCl-KOH (ss) entre os 750 e os 550 °C, e a temperatura dos gases no topo do reator, onde foi colocada a sonda, variou entre os 604 e os 766 °C. O facto de, por DRX, não se ter identificado KOH nas cinzas volantes pode ser justificado pelo facto de o KOH se converter em K_2CO_3 ou KNO_3 , à medida que a temperatura dos gases arrefece (Sippula *et al.*, 2007). Durante o arrefecimento dos gases e ao longo do tempo, os compostos alteram-se pelo que a análise efetuada por DRX *à posteriori* apenas permite identificar os compostos estáveis, eventualmente alterados, depois do arrefecimento das partículas de cinzas recolhidas nos ciclones ou na sonda de deposição.

100 % Peletes Palha



15 % Peletes Palha

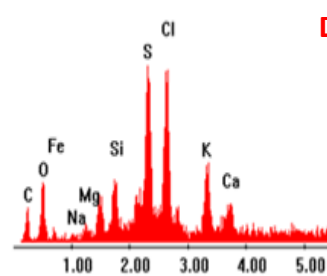
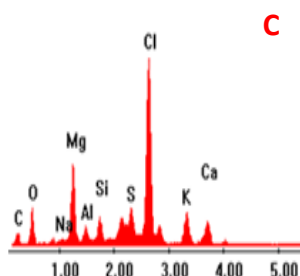
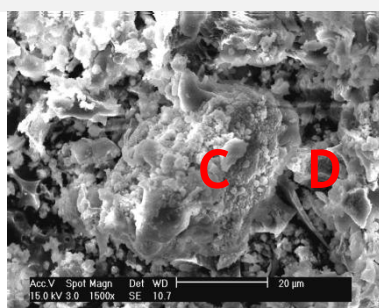


Figura 8.10. Imagem MEV e EED das partículas recolhidas na sonda de deposição durante os ensaios realizados com 100 % de PP e 15 % de PP

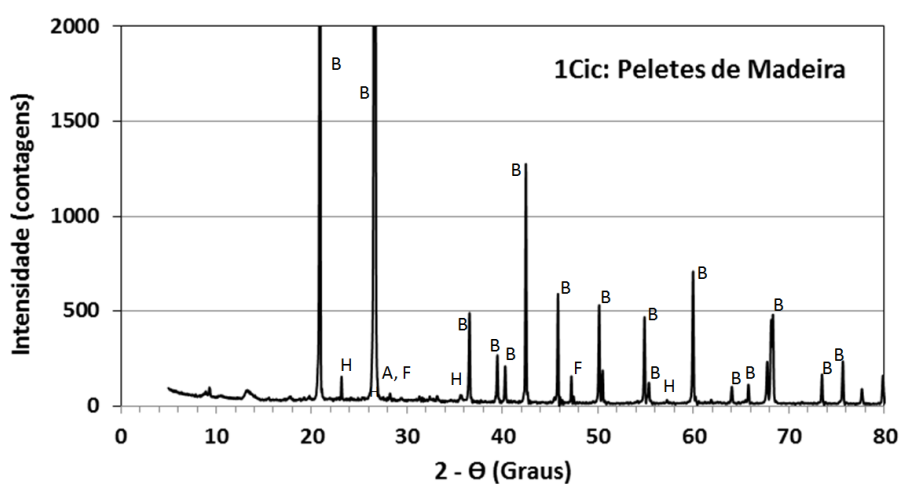
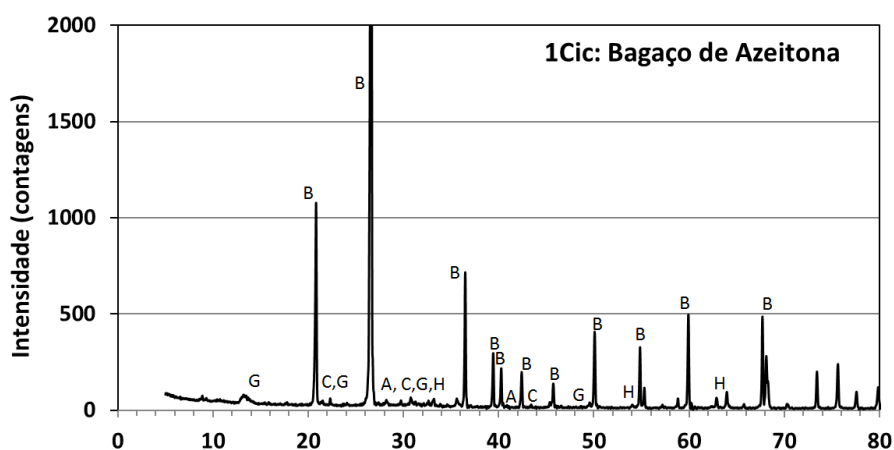
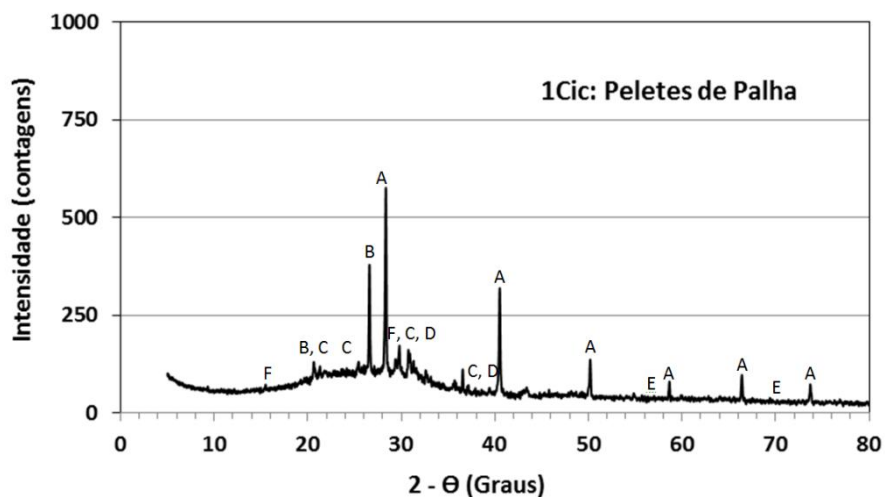
Salienta-se, no entanto, que o composto identificado em maior quantidade por DRX foi o SiO_2 , e por MEV-EED a presença de Si e O foi igualmente identificada, o que deverá estar relacionado com a elutriação de areia de sílica observada durante os ensaios, tal como referido previamente no ponto 7.3.2.

A análise por MEV-EED das partículas recolhidas na sonda de deposição durante o ensaio com 100 % de PP permitiu ainda identificar a presença de S e Ca. A análise por DRX identificou a presença de CaSO_4 , contudo, este composto não foi previsto pela modelação. Knudsen *et al.* (2004^a) encontraram resultados semelhantes e referiram que quando o Cl, P e Si estão estequiometricamente em excesso relativamente ao Ca e K, não são previstos compostos de S condensados pelo FactsageTM.

Nas cinzas do 1Cic do ensaio realizado com 100 % de PP, a análise por MEV-EED identificou a presença de P e por DRX confirmou-se a presença deste elemento sob a forma de K_3PO_4 . No entanto, a formação deste composto não foi prevista pela modelação. Wiinnikka *et al.* (2007) e Lindstrom *et al.* (2007) constataram que, no que se refere aos fosfatos alcalinos, as bases de dados do FactsageTM apresentam algumas limitações, havendo perda de informação relativamente a estes compostos. Lindberg *et al.* (2011) referem que as limitações das bases de dados do FactsageTM dificultam a exatidão das modelações termodinâmicas, nomeadamente no caso do P.

A caracterização por DRX das cinzas do 1Cic (Figura 8.11) e 2Cic obtidas no ensaio de 100 % de PP, permitiu verificar experimentalmente que o KCl era o composto predominante nas cinzas volantes. Contudo, além do SiO_2 que foi arrastado pelo caudal de gases, outros compostos, como por exemplo o K_2SO_4 , NaCl, K_3PO_4 e CaCO_3 foram também identificados por DRX nas cinzas. A presença de KCl nas cinzas dos ciclones coincide com o simulado no FactsageTM, uma vez que a presença de KCl (s) foi prevista entre os 350 e 250 °C.

Entre os 850 e os 650 °C, o *software* previu a formação de sais líquidos constituídos essencialmente por KCl e K_2CO_3 . É provável que ocorra *fouling* acentuado nesta gama de temperaturas, que ocorrem na zona do *freeboard*, essencialmente devido à deposição do KCl à medida que a temperatura dos gases arrefece. Entre os 650 e os 550 °C previu-se a formação de $\text{K,Na//CO}_3,\text{SO}_4$ (ss), dos quais 98 % eram K_2CO_3 . Porém, não se identificou a presença de K_2CO_3 durante a análise por DRX, eventualmente porque este se decompôs com o decréscimo da temperatura (Sippula *et al.*, 2007; Boman *et al.*, 2004).



A: KCl B: SiO₂ C: K₂SO₄ D: K₃PO₄ E: NaCl F: CaCO₃ G: K₂Si₄O₄ H: Fe₂O₃

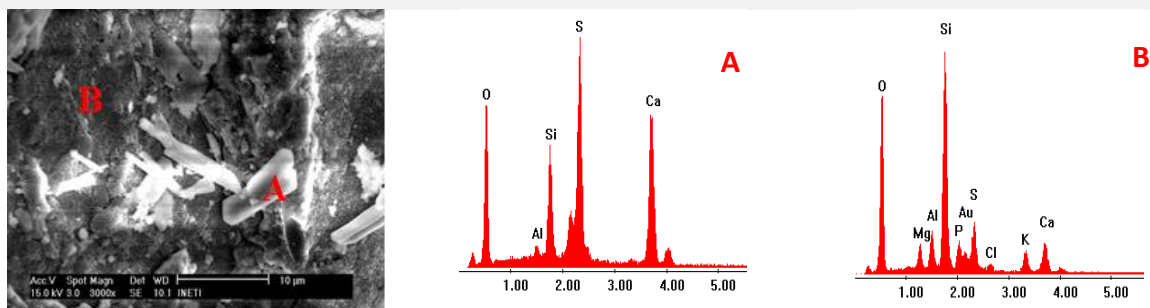
Figura 8.11. Difratomogramas das cinzas de 1Cic dos ensaios de mono-combustão de PP,BA e PM

Durante o arrefecimento dos gases, entre 450 e 350 °C previu-se a formação de KNO_3 (s), no entanto, este não foi identificado experimentalmente. Na literatura a informação relativa ao comportamento dos gases a temperaturas baixas é escassa. No entanto, foram obtidos resultados semelhantes por Sippula *et al.* (2007) e Boman *et al.* (2004). Teoricamente a temperaturas inferiores a 300 °C, o K_2CO_3 (s) deverá converter-se a KNO_3 (s), ou no caso de a reação de conversão de KOH a K_2CO_3 ter sido limitada, a conversão de KOH (g) a KNO_3 (l) é termodinamicamente favorecida a temperaturas inferiores a 600 °C. Contudo, devido a restrições cinéticas associadas às baixas temperaturas (não consideradas nos estudos de equilíbrio químico), e na presença de quantidades elevadas de SO_2 , ocorre a formação de sulfatos em detrimento dos carbonatos ou nitratos (Sippula *et al.*, 2007; Boman *et al.*, 2004). De facto a formação de K_2SO_4 e KNO_3 está documentada na literatura, nomeadamente no que se refere ao envelhecimento dos fumos provenientes da combustão de biomassa. As partículas de KCl que se formam durante a combustão de biomassa, já na atmosfera, vão reagindo com o S e N e formam K_2SO_4 e KNO_3 , o que evidencia tratar-se de um processo cineticamente lento (Li *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2010).

A análise por MEV-EED das partículas recolhidas na sonda de deposição durante o ensaio com **100 % e 15 % de BA** está ilustrada na Figura 8.12. Na zona identificada com A observa-se uma estrutura cristalina, que de acordo com o **espectro A** leva a crer tratar-se de uma partícula de CaSO_4 . Na mesma imagem obtida por MEV é possível identificar a presença de Si, O, P, Cl, K, Al e Mg. Na sonda do ensaio realizado com 15 % de BA, o Si, O e Al foram os elementos presentes em maior quantidade, no entanto, identificou-se ainda a presença de algum K, Ca e S.

A DRX permitiu complementar a informação obtida previamente por MEV-EED e comparar os dados experimentais com os compostos previstos pelo FactageTM. Nas partículas recolhidas na sonda do ensaio realizado com 100 % de BA, além do SiO_2 , foi identificada a presença de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, K_3PO_4 , CaSO_4 , KCl e K_2SO_4 (Figura 7.27). Uma vez que o FactageTM previu a formação de diferentes compostos de K, nomeadamente, sais líquidos (maioritariamente KCl) entre os 850 e os 650 °C, KCl-KOH (ss) entre os 750 e os 550 °C e $\text{K,Na//CO}_3,\text{SO}_4$ (ss) entre os 650 e os 550 °C, pode assumir-se que a simulação decorreu de forma satisfatória. O facto de o fosfato de potássio não ter sido previsto pela modelação, deveu-se provavelmente à deficiência das bases de dados para compostos de P, como foi referido previamente.

100 % Bagaço Azeitona



15 % Bagaço Azeitona

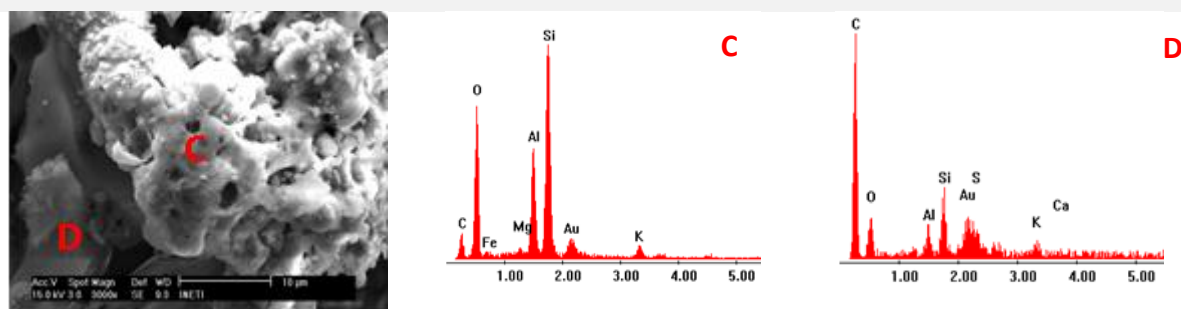


Figura 8.12. Imagem MEV e EED das partículas recolhidas na sonda de deposição durante os ensaios realizados com 100 % de BA e 15 % de BA

Nas cinzas volantes do 1Cic obtidas no ensaio com 100 % de BA (Figura 8.13), os principais elementos identificados por MEV-EED foram o K, S, P, Si, Ca, Cl, Al e Fe. No **espectro A** da Figura 8.13 identificou-se uma estrutura cristalina que poderá corresponder a K_2SO_4 .

Por DRX foi possível completar a informação obtida por MEV-EED, sendo os principais compostos identificados nas cinzas volantes de 1Cic e 2Cic (além do SiO_2) o KCl, K_2SO_4 e Fe_2O_3 (Figura 8.11). O Fe_2O_3 presente nas cinzas volantes provavelmente tem origem em contaminações com origem na própria instalação, tal como referido no ponto 7.3.4.

A temperaturas inferiores a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (a temperatura no 1Cic e 2Cic, é respetivamente, cerca de 450 e $250\text{ }^\circ\text{C}$), o FactsageTM previu essencialmente a formação de KCl (s) e KNO_3 (s). A presença de KCl foi de facto identificada, e a ausência de KNO_3 na DRX já foi previamente referida.

Nas simulações efetuadas, especialmente no ensaio com 100 % de BA, relativamente aos compostos identificados por DRX nos ciclones e sonda de deposição, destaca-se a previsão de reduzidos teores de K_2SO_4 comparativamente com o KCl. Existem duas explicações possíveis, que podem ocorrer de forma independente ou em simultâneo. O K_2SO_4 pode ter-se formado durante a ocorrência de reações secundárias (não previstas pelo *software*) ou na gama de temperaturas

consideradas, o K_2SO_4 encontrava-se no estado sólido e por isso a sua presença não foi considerada no caudal de gases simulado a 820 °C (devido a limitações do *software* não foi possível considerar os 850 °C para o ensaio de 100 % de BA, tal como se simulou para os restantes ensaios).

100 % Bagaço Azeitona

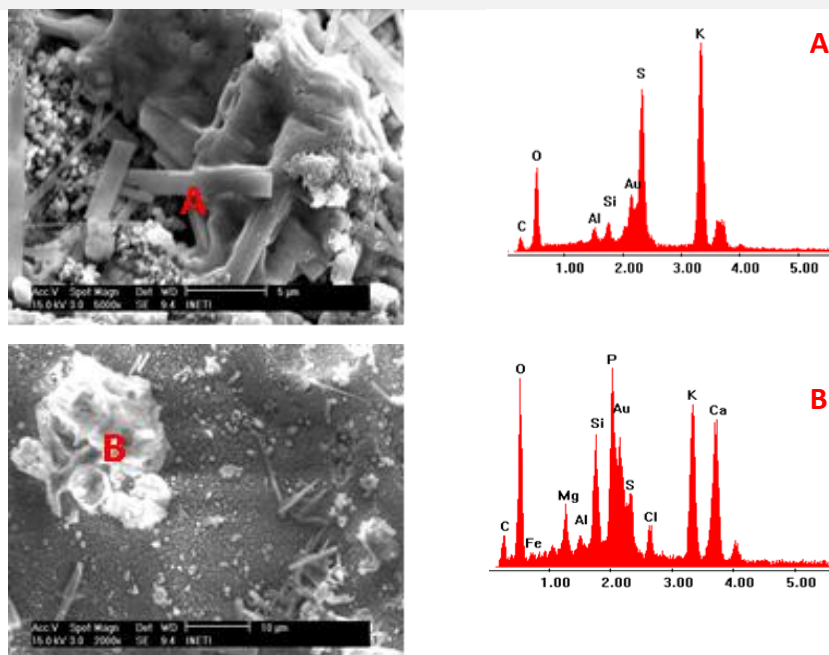


Figura 8.13. Imagem MEV e EED das cinzas volantes do 1Cic obtidas durante o ensaio realizado com 100 % de BA

A primeira hipótese pode estar relacionada com a sulfatação do KCl. A reação do KCl com os compostos de enxofre ou carbono dos gases para formar sulfatos ou carbonatos que precipitam rapidamente nas paredes do reator é referida por Thy *et al.* (2006^a). Este mecanismo de formação de K_2SO_4 (equações 3.1 e 3.2), atinge o equilíbrio a uma temperatura de $812 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$ (Iisa *et al.*, 1999; Knudsen *et al.*, 2004^b; Amand *et al.*, 2006; Christensen *et al.*, 1998).

Iisa *et al.* (1999) avaliaram a sulfatação do KCl na fase gasosa e condensada, tendo constatado que a sulfatação foi significativamente mais rápida na fase gasosa. Na fase gasosa observaram conversões de KCl a K_2SO_4 na ordem dos 100 %, enquanto que, na fase condensada, a conversão era de apenas 0,5 a 2 %. O estudo indicou que a maioria da sulfatação ocorre quando o KCl está na fase gasosa, e que a sulfatação é limitada no caso do KCl condensado nas partículas de aerossóis. Contudo, dependendo do tempo de residência, pode ocorrer alguma sulfatação dos depósitos já condensados. Além disso, apesar de a temperatura dos ciclones ser inferior à

temperatura ótima de sulfatação, esta pode ter ocorrido no interior do reator. Posteriormente, o transporte e elutriação de K_2SO_4 pode justificar a sua presença nos ciclones.

A segunda hipótese pode estar relacionada com as temperaturas de vaporização. Durante a combustão, o K_2SO_4 é vaporizado a temperaturas mais elevadas que o KCl, conseqüentemente, abaixo dos 1000 °C, o K_2SO_4 é o primeiro composto de potássio que fica sobressaturado e condensa, enquanto que a condensação do KCl começa a temperaturas inferiores, habitualmente na proximidade dos 700 °C (Christensen *et al.*, 1998), o que pode explicar o porquê de mais KCl ter sido previsto pelo FactsageTM. Uma vez que a previsão dos gases formados se efetuou a 820 °C, o caudal de gases previsto era constituído essencialmente por KCl (g) porque, a esta temperatura, o K_2SO_4 (g) já deveria ter condensado. A simulação do efeito da ocorrência de picos de temperatura no caso do mono-combustão de biomassa irá ser abordada no ponto 8.2.2.

Apesar de a DRX não ter identificado a presença de compostos de P nos ciclones (eventualmente mascarados pela presença de outros compostos), a análise MEV-EED das cinzas volantes dos ensaios com 100 % de BA permitiu identificar a presença deste elemento (Figura 8.13). O **espectro B** da Figura 8.13 permitiu supor a existência de fosfatos de potássio ou cálcio. O FactsageTM não previu a volatilização de compostos de P, e por isso estes não foram previstos na simulação efetuada, no entanto, previu-se a formação de compostos de P sólidos. Durante a simulação efetuada no ponto 8.1.1, relativa à tendência para *slagging* foi previsto a formação de $Ca_3(PO_4)_2$ (Figura 8.4), o que pode justificar a presença de Ca e P nas cinzas de ciclone, que eventualmente poderá ter sido transportado com o caudal de gases.

Knudsen *et al.* (2004^b) verificaram que, durante a combustão de biomassa, a libertação de Cl iniciou-se mais cedo do que a libertação de K. A 500 °C, cerca de 25 a 70 % do Cl da biomassa herbácea era libertado da matriz do combustível, e o restante Cl era libertado entre os 700 e os 800 °C. De acordo com Knudsen *et al.* (2004^b) e Lith *et al.* (2008), pode ser esperada uma elevada retenção de K durante a pirólise e combustão a temperaturas inferiores a 700 °C. A libertação do K, para a fase gasosa, ocorreu em quantidades significativas entre os 700 e 800 °C, o que pode estar relacionado com a vaporização do KCl, presente na biomassa de origem herbácea. Apesar de o KCl ter sido identificado como o composto de potássio maioritariamente libertado para a fase gasosa, se a proporção K/Cl for superior a 1, o KOH (g) surge habitualmente como o segundo composto de K presente em maior quantidade (Valmari *et al.*, 1999^a). Esta observação está de acordo com o modelo de simulação proposto e que se baseou na reatividade dos elementos, estimada pela análise fracionada, ou seja, no modelo a temperatura inicial era superior a 800 °C, o

que significa que, em princípio, todo o Cl e K seria reativo, tal como estimado pela análise química fracionada das PP (estimou-se que 100 % do Cl e 98 % do K era reativo).

Nos ensaios com 100 % de PP e 100 % de BA previu-se a formação de KCl-KOH (ss) entre os 750 e os 550 °C, o que significa que a fração reativa de K deveria ser superior à de Cl. De facto, no caso do ensaio com 100 % de PP a proporção de K/Cl era de 4,3 e no caso de 100 % de BA era de 5,7 (apenas as frações de K e Cl reativos foram consideradas). No entanto, a fração de KOH nos gases formados poderá ser superior, na medida em que, em princípio, o Cl é vaporizado antes do K, o que significa que a quantidade de Cl disponível para reagir com o K poderá de facto ser menor, e a utilização de toda a fração reativa durante a simulação não tem este aspeto em consideração. Salienta-se, no entanto, que a libertação de K para a fase gasosa é ainda amplamente determinada pela presença de outros elementos, nomeadamente a presença de Si reativo da matriz da biomassa, tal como ocorre no caso de biomassa de origem herbácea (Knudsen *et al.*, 2004^b).

Nas cinzas volantes de ciclone recolhidas durante o ensaio com **100 % de PM**, além do SiO₂, identificou-se ainda por DRX a presença de CaCO₃, CaSO₄, Fe₂O₃ e KCl (Figura 8.11). Devido à ausência (ou presença em quantidades inferiores ao limite de quantificação) de Cl e de S nas PM, estes elementos não foram considerados nos dados de entrada da modelação e por isso apenas foram previstos carbonatos e nitratos alcalinos. A ocorrência de outros mecanismos de libertação de elementos alcalinos já tinha sido mencionada na literatura, devido ao reduzido teor de S e Cl em biomassa de origem lenhosa, comparativamente com outros tipos de biomassa (Lith *et al.*, 2006; Valmari *et al.*, 1999^a).

A falta de dados relativamente aos compostos de Ca já foi mencionada anteriormente. De facto, a formação de compostos de Ca na fase de vapor não é considerada pelo FactsageTM, tal como sucede com os fosfatos. A identificação de KCl por DRX significa que, apesar de o teor de Cl ser inferior ao limite de quantificação instrumental, este elemento existe nas PM e é possível que durante os ensaios de combustão este se tenha concentrado nas cinzas dos ciclones. Contudo, a presença de KCl é vestigial e não foi detetado nas partículas recolhidas na sonda, ao contrário do que ocorreu nos ensaios de combustão efetuados com as PP e BA.

Lith *et al.* (2008) referiram que quando a biomassa lenhosa tem Cl na sua constituição, 85 a 100 % desse Cl é libertado a 500 °C (maioritariamente na forma de HCl (g)), o que significa que a vaporização de KCl (g) deverá ser reduzida. Este facto pode ser importante no que se refere ao

modelo de equilíbrio químico utilizado, na medida em que se o Cl estiver presente na matriz da biomassa lenhosa, nem todo o Cl estará disponível para reagir com o K, o que significa que diferentes mecanismos de libertação de elementos alcalinos deverão ocorrer, ou pelo menos ser mais pronunciados durante a combustão de biomassa lenhosa.

As partículas depositadas na sonda de deposição no ensaio com **100 % de CC** foram avaliadas por MEV-EED (Figura 8.14). No espectro salienta-se a presença de Cl e a ausência de elementos alcalinos (ou valores inferiores ao limite de quantificação instrumental). A baixa reatividade do K nos carvões já tinha sido evidenciada pela análise química fracionada (4 % para o CP e 3 % para o CC do total de K). Quanto ao Na, apesar de ser bastante mais reativo (59 % no CP e 87 % no CC do total de Na), a quantidade total presente no combustível é reduzida, e por isso, o impacto do Na em termos de *fouling* é geralmente menos significativo. No espectro observa-se ainda a presença de S, Si, Fe, Al, Mn, Cr e Ni.

A simulação efetuada para 100 % de CC no Factsage™ previu essencialmente a formação de compostos de S gasosos, e uma quantidade reduzida sais líquidos. Tendo em consideração que a maior parte dos elementos identificados nas partículas depositadas na sonda são não voláteis, é provável que estes tenham sido transportados pelo caudal de gases, e se tenham depositado devido ao mecanismo de impacto por inércia.

100 % Carvão Colombiano

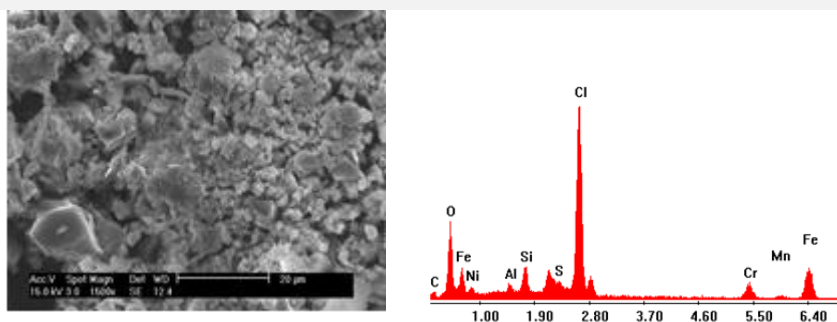


Figura 8.14. Imagem MEV e EED das partículas recolhidas na sonda durante o ensaio realizado com 100 % de CC

Devido ao elevado teor de inqueimados nas partículas recolhidas na sonda de deposição, durante o ensaio realizado com 100 % de CP, a análise efetuada por MEV-EED revelou-se inconclusiva.

8.2.3. Efeito do elevado teor de MV: mono-combustão de biomassa

No presente trabalho analisou-se o perfil de temperaturas do carvão, biomassa e mistura de ambos durante a combustão, tendo-se verificado que este variou em função dos combustíveis. Comparativamente com os restantes ensaios, na mono-combustão de biomassa observou-se um aumento mais acentuado das temperaturas na zona do *freeboard* (Figuras 5.7 a 5.9). O elevado teor de MV na biomassa faz com que a combustão das partículas seja mais rápida e ocorra essencialmente na zona do *freeboard*, em vez de ocorrer na zona de leito, o que se reflete num aumento da temperatura nesta zona, especialmente quando as paredes do reator são adiabáticas (Oka, 2004).

Apesar de a temperatura média dos gases durante a mono-combustão das biomassas estudadas ser aproximadamente 920 °C, durante este estudo optou-se por considerar os gases formados a 1150 °C. Ao efetuar a simulação tendo por base os gases formados a 1150 °C, pretende-se simular a situação mais desfavorável, i.e., quanto mais elevada for a temperatura usada na simulação, maior é a fração de elementos reativos na fase gasosa, resultando numa maior quantidade de condensados, quando a temperatura dos gases diminui. Neste contexto, a situação mais desfavorável corresponde a um aumento da quantidade de *fouling*. Os critérios utilizados para definir a temperatura de 1150 °C como temperatura inicial de formação de gases foram abordados no ponto 6.2.

Na Figura 8.15 compara-se a massa de condensados prevista pelo Factsage™ para os ensaios de mono-combustão de biomassa, considerando diferentes gamas de temperatura, i.e., considerando o arrefecimento dos gases entre os 850 e 150 °C e entre os 1150 e 150 °C. Pela observação da Figura 8.15 constata-se que um aumento da temperatura inicial dos gases traduziu-se, no caso das PP, na duplicação da massa de condensados, enquanto que, no caso do BA, a massa de condensados aumentou cerca de 7 vezes. No caso das PM, a alteração da temperatura parece não afetar a massa de condensados. Conclui-se, portanto, que para algumas biomassas, a temperatura afeta significativamente a massa de condensados obtida por simulação, e que o conhecimento das temperaturas máximas durante os ensaios de combustão é essencial para uma adequada modelação e avaliação da tendência para *fouling* com recurso a estudos de equilíbrio químico.

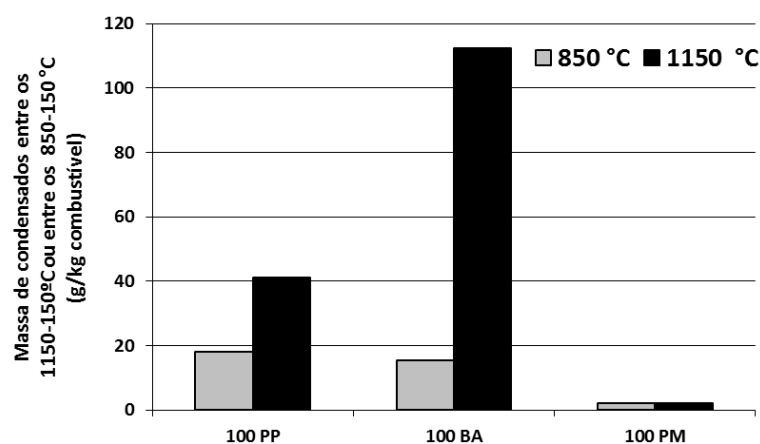


Figura 8.15. Comparação da massa de condensados prevista no FactsageTM durante os ensaios de mono-combustão de PP, BA e PM, considerando a volatilização a 850 °C e 1150 °C

Tal como foi referido anteriormente, a avaliação da tendência para a ocorrência de *fouling* tem por base a estimativa da fração de sais líquidos nos condensados. Na Figura 8.16 comparou-se a massa de sais líquidos nos condensados (prevista pela modelação), considerando a formação de compostos gasosos a diferentes temperaturas, nomeadamente a 850 °C e 1150 °C. Verificou-se que na simulação a 1150 °C, para o ensaio com 100 % de PP, a massa de sais líquidos aumentou quatro vezes, e para o ensaio com 100 % de BA, a massa de sais líquidos aumentou nove vezes. Para as PM, independentemente da temperatura considerada, a simulação efetuada não indicou a formação de sais líquidos nos condensados.

De acordo com a modelação, com o ensaio de 100 % de PP, quando a temperatura dos gases diminuiu de 1050 para 750 °C, e no caso do ensaio de 100 % de BA, quando a temperatura diminuiu de 1050 para 850 °C, os condensados formados deveriam ser constituídos exclusivamente por sais líquidos (Figura 8.17).

Neste estudo não foi possível verificar experimentalmente se a uma maior temperatura dos gases correspondeu um aumento de *fouling*. A ocorrência de problemas relacionados com a deposição de sais líquidos quando os gases arrefecem depende não só dos gradientes de temperatura, mas também das características físicas e parâmetros de operação da instalação. Se a deposição ocorrer nas paredes do reator, nomeadamente na zona superior do *freeboard*, em princípio os problemas operacionais irão ser menores do que quando a deposição ocorre nas condutas de gases, porque o perímetro na zona do *freeboard* é superior ao perímetro das condutas de gases, o

que significa que a probabilidade de ocorrer obstrução à passagem de gases é neste caso menor. Contudo, esta deposição contribui igualmente para a degradação das paredes da instalação.

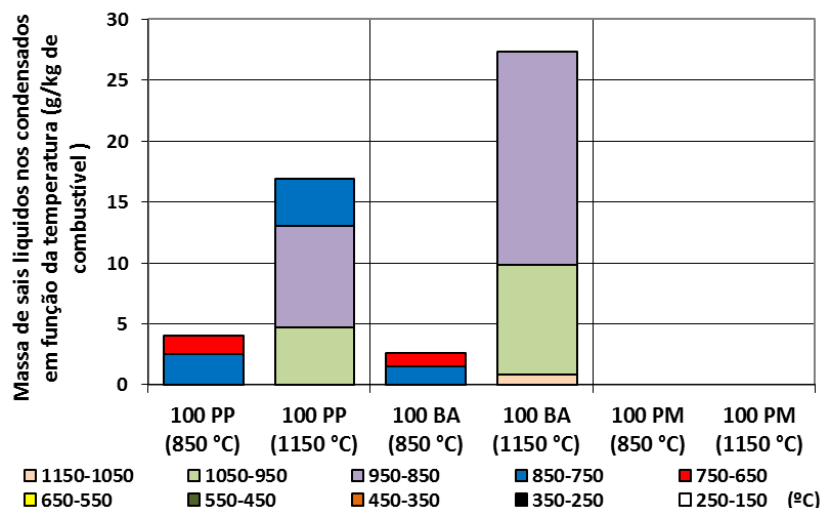


Figura 8.16. Comparação da massa de condensados prevista no Factsage™ durante os ensaios de mono-combustão de PP, BA e PM, considerando a volatilização a 850 °C e 1150 °C

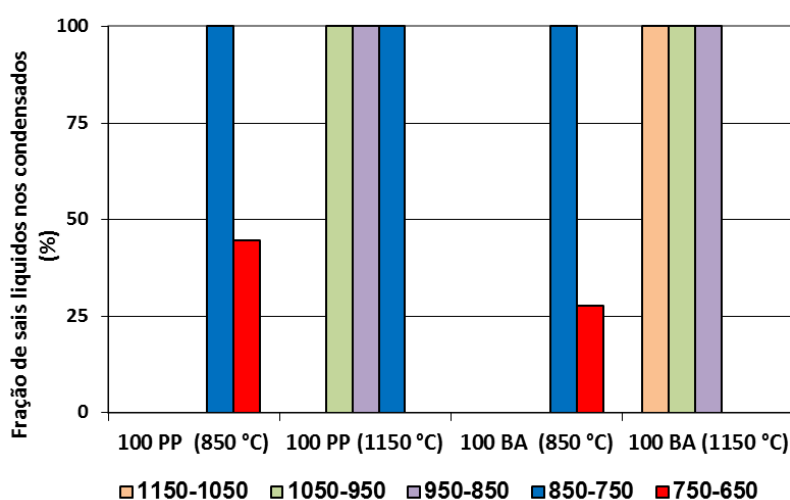


Figura 8.17. Comparação da fração mássica de sais líquidos nos condensados, prevista no Factsage™ durante os ensaios de mono-combustão de PP, BA e PM, considerando a volatilização a 850 e 1150 °C

Além das alterações nos teores de sais líquidos previstos, com o aumento da temperatura dos gases considerada na simulação, previram-se ainda algumas alterações nos teores de solução sólida e sólidos puros formados. No ensaio com 100 % de PP previu-se um aumento de

KCl-KOH (ss) e K,Na//CO₃,SO₄ (ss). A quantidade de KCl (s) prevista não variou significativamente com o aumento da temperatura usada na simulação, o que provavelmente pode ser explicado pela disponibilidade de Cl para reagir com o K. Os resultados vão ao encontro do referido por Baxter *et al.* (1998), na medida em que este afirma que a concentração de Cl determina a quantidade de metais alcalinos vaporizados durante a combustão (e posteriormente condensados), sendo o teor de Cl mais relevante do que o próprio teor de metais alcalinos no combustível.

No ensaio com 100 % de BA previu-se um aumento da quantidade de KNO₃ (s), contudo a quantidade de KCl (s) manteve-se praticamente constante. Tal como anteriormente, este facto pode ser explicado pela elevada quantidade de K disponível no estado gasoso quando a temperatura aumenta, e mais uma vez a disponibilidade de Cl funciona como elemento limitante, no que se refere à formação de KCl.

Na simulação efetuada a 1150 °C, para o ensaio com 100 % de BA, observou-se um aumento da quantidade de K,Na//CO₃,SO₄ (ss) e KCl-KOH (ss). Verificou-se ainda que neste caso, o teor de K₂SO₄ (s) obtido pela simulação aumentou, i.e., a 850 °C previu-se que a formação de K₂SO₄ seria vestigial (1,29 x 10⁻⁴ g/kg de combustível), enquanto que a 1150 °C previu-se que o teor de K₂SO₄ seria 1,3 g/kg de combustível.

Apesar de o teor de K₂SO₄ (s) obtido por simulação ser inferior ao teor de KCl (s) (cerca de 6,5 g/kg de combustível), a utilização de uma temperatura mais elevada ajuda a explicar os dados observados por DRX, em que se identificaram teores elevados de K₂SO₄ comparativamente com o KCl. Esta observação reforça o pressuposto mencionado no ponto 8.2.1, i.e., a temperatura considerada na modelação influencia significativamente os teores de K₂SO₄ (s) previstos. Uma vez que experimentalmente foi observada uma quantidade de K₂SO₄ (s) elevada comparativamente com a quantidade de KCl (s) é provável que também tenha ocorrido alguma sulfatação durante a mono-combustão de BA.

Capítulo 9

Conclusões

Na presente dissertação avaliou-se a formação de depósitos e aglomerados de biomassa de origem herbácea, frutícola e lenhosa, durante a combustão em leito fluidizado. Procurou-se identificar os elementos, compostos e mecanismos, associados à ocorrência de *slagging*, aglomeração do leito, e *fouling*, de modo a atuar sobre a formação de cinzas que prejudiquem o desempenho da combustão.

Analisou-se a contribuição da co-combustão de biomassa e carvão para a diminuição dos problemas relacionados com as cinzas. A formação de compostos com temperaturas de fusão mais elevadas, devido por exemplo à introdução de Al, que existe em maior abundância nos carvões, e a diluição do teor de elementos provenientes da biomassa, identificados na literatura como precursores da formação de depósitos e aglomerados no leito fluidizado é uma forma de reduzir a sua formação.

Avaliaram-se diferentes metodologias para prever a formação de depósitos e aglomerados durante a combustão, nomeadamente a aplicabilidade de índices com base na composição química dos combustíveis, índices com base na composição química das cinzas, índices de fusibilidade e diagrama de fases ternário. Além disso, definiu-se um modelo termodinâmico para prever a ocorrência de fenómenos de *slagging*, aglomeração do leito e *fouling*. Os resultados das metodologias de previsão referidas foram comparados com os dados experimentais obtidos na instalação de LF.

De seguida apresentam-se as principais conclusões do trabalho.

9.1. Cinzas produzidas em LF

De modo a avaliar se os quatro fluxos de cinza produzidos em leito fluidizado (LF) do LNEG, nomeadamente as cinzas do leito (CL), o primeiro ciclone (1Cic), o segundo ciclone (2Cic) e a matéria particulada (MP), estavam devidamente controlados, efetuou-se o balanço de massa de cinzas e de elementos. Verificou-se que nos ensaios efetuados na primeira instalação de LF a recuperação de massa de cinzas variou entre $100 \pm 10 \%$ (exceto no ensaio com 100 % de PP), enquanto que nos ensaios efetuados na segunda instalação de LF a recuperação variou entre $100 \pm 5 \%$, tendo-se considerado que os valores de recuperação foram aceitáveis para este tipo de instalação. No que se refere ao ensaio com 100 % de peletes de palha (PP), a recuperação da massa de cinzas ocorreu por defeito devido à formação de aglomerados, que obrigaram a uma limpeza posterior da instalação.

Para os elementos inorgânicos estudados nas cinzas, nomeadamente, o Al, Ca, Mg, Na, K, Fe e Si, as recuperações diferentes de 100 %, não justificadas pela estimativa da incerteza associada, foram associados a recuperações de massa de cinzas deficientes, ou a eventuais contaminações por parte da instalação. A título de exemplo, refere-se a recuperação em excesso de Fe, que pode ser associada a contaminações provenientes de corrosão da estrutura interna da própria instalação, ou a recuperação em excesso de Ca e Na que se pode dever a contaminações provenientes de outros ensaios.

A associação química dos elementos inorgânicos nos combustíveis utilizados foi avaliada através da análise química fracionada, de modo a prever a reatividade dos elementos constituintes das cinzas, e consequentemente tentar racionalizar a sua partição nos quatro fluxos de cinza. Devido ao elevado grau de elutriação de cinzas com inqueimados (especialmente quando foram utilizadas quantidades elevadas de carvão), bem como partículas de areia, não foi possível estabelecer uma boa correlação entre a partição dos elementos inorgânicos constituintes das cinzas do LF e os resultados da análise química fracionada. O fator de enriquecimento (FE) dos diferentes fluxos de cinza (equação 3.1), ao corrigir o efeito de diluição das cinzas devido à presença de inqueimados e de partículas de areia, permitiu estabelecer uma melhor relação entre a reatividade dos elementos inorgânicos e a distribuição destes elementos pelos diferentes fluxos. O enriquecimento de Ca e Mg no 2Cic dos ensaios com 100 % de BA e PM confirmaram a reatividade destes elementos. Para o Na, observou-se que de um modo geral a sua retenção nas CL era elevada, o que leva a crer que apesar de este elemento ser reativo, algum Na fica retido na matriz das cinzas. O comportamento do K foi significativamente afetado pela presença de outros

constituintes. Por exemplo, no ensaio com 100 % de BA não se observou nenhum enriquecimento ou empobrecimento do K, provavelmente porque apesar de o K ser reativo, parte ficou retido na matriz silicatada do leito. Por outro lado, no ensaio com 100 % de PM, devido à reduzida capacidade das CL reterem o K, observou-se um enriquecimento de K nas cinzas dos ciclones.

Nos estudos efetuados foi possível identificar dois mecanismos de formação de aglomerados. No ensaio efetuado com 100 % de PP verificou-se por MEV-EED que as cinzas e partículas de areia aparentavam ser aglutinadas devido à presença de uma massa de cinza fundida, constituída maioritariamente por Si, K e algum Ca. Não foi observada nenhuma evidência de reação entre as partículas de areia e a cinza fundida. No ensaio efetuado com 100 % de BA observou-se a formação de um revestimento constituído por K e Si na superfície das partículas de areia, cujas arestas pareceram menos angulosas, revelando indícios de fusão superficial. Observou-se que existiam algumas ligações friáveis entre as partículas, e aparentemente o K reagiu com o Si da partícula de areia, difundindo-se em direção ao seu interior. Assim, destaca-se o facto de se ter evidenciado experimentalmente que o tipo de material do leito utilizado como meio de fluidização, durante a combustão em LF, poderá afetar a formação de aglomerados quando são utilizadas biomassas com valores elevados de K e pouco Si.

Para avaliar a tendência para a ocorrência de *fouling*, quantificou-se a deposição de partículas numa sonda de deposição durante a mono-combustão de BA e PM, bem como, durante a co-combustão de 5 %, 15 % e 25 % destas biomassas com o carvão colombiano (CC). Durante a co-combustão com 5 % e 15 % de biomassa, o BA e as PM apresentaram valores de deposição idênticos, contudo quando se utilizou 25 % e 100 % de biomassa constatou-se que a quantidade de partículas depositadas era superior nos ensaios com BA. Para avaliar se as partículas recolhidas na sonda de deposição continham sais alcalinos com baixos pontos de fusão, estas foram analisadas por DRX. Nas partículas provenientes do ensaio com 100 % de BA observou-se a presença de KCl e K₂SO₄, enquanto nas partículas do ensaio efetuado com 100 % de PM não foram identificados sulfatos e cloretos alcalinos. Concluiu-se por isso que o risco de *fouling* era mais acentuado no ensaio com 100 % de BA do que com 100 % de PM.

9.2. Previsão da formação de depósitos e aglomerados

A combustão num sistema de LF e a interação entre os constituintes do combustível é um processo muito complexo, e por isso, a previsão exata do comportamento das cinzas durante a

combustão, nomeadamente, no que se refere à formação de depósitos e aglomerados apresenta sempre algumas fragilidades. Contudo, como será apresentado seguidamente, quando aplicadas de forma criteriosa, as metodologias de previsão avaliadas na presente dissertação, permitem prever com alguma aproximação o comportamento das cinzas.

9.2.1. Índices baseados na composição química das cinzas

Os resultados obtidos para o carvão polaco (CP) e carvão colombiano (CC) com base na composição química das cinzas foram coerentes entre si, na medida em que quatro dos cinco índices utilizados identificaram o CP como um carvão de menor qualidade comparativamente com o CC, sendo admissível prever uma maior ocorrência de depósitos com o CP do que com o CC. O maior teor de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, que no carvão normalmente, são associados a temperaturas de fusão mais baixas, bem como o menor teor de óxido de Si do CP comparativamente ao CC, pode justificar as diferenças observadas. Experimentalmente, à temperatura a que decorreram os ensaios em LF não se observaram diferenças entre o CP e CC.

9.2.2. Índice de fusibilidade

Uma vez que o índice de fusibilidade das cinzas (IFC) se baseia na obtenção experimental de temperaturas de fusibilidade de cinzas, afetadas pela interação real entre constituintes das cinzas, este índice revelou-se útil na identificação de combustíveis e misturas problemáticas, ou seja, com tendência para formar aglomerados durante a combustão. O IFC indicou que os constituintes das cinzas dos ensaios com 100 % de PP, 100 % de BA e 25 % de PP deveriam ter tendência para fundir a temperaturas baixas, o que de facto se veio a verificar experimentalmente. Durante o ensaio com 25 % de PP em a temperatura do leito teve de ser mantida acerca de 770 °C, de forma a prevenir uma aglomeração excessiva que impediria a realização do ensaio de co-combustão.

9.2.3. Índices baseados na composição química da biomassa

Os índices baseados na composição química da biomassa podem ser úteis para uma avaliação preliminar do comportamento das cinzas durante a combustão. Contudo, devido à diversidade das biomassas, e porque estes nunca contemplam todos os elementos relevantes para o

comportamento das cinzas, estes devem ser utilizados com algum cuidado. Por exemplo, a fração molar Si/K deveria ser adequada para as PP, em que o K e o Si foram os elementos que determinaram o comportamento de fusão das cinzas, no entanto, não se mostrou adequado para nenhuma das biomassas estudadas.

Existe ainda alguma dúvida sobre o papel do fósforo no comportamento de fusão das cinzas durante a combustão. Apesar de os índices apresentados nas equações 4.7 e 4.10 terem sido coerentes com os resultados experimentais, a fragilidade destes índices foi revelada ao se verificar que a utilização do P como elemento promotor ou atenuante da fusão das cinzas, não influencia as conclusões obtidas.

9.2.4. Utilização do diagrama de fases ternário CaO-SiO₂-K₂O

Apesar de ser útil para prever os compostos formados em função da proporção relativa de CaO-K₂O-SiO₂, a sua aplicação só produz resultados com alguma fiabilidade quando a soma destes óxidos no combustível, em base de cinza, se aproxima de 90 %. De acordo com o diagrama de fases, estimou-se que as PP poderiam formar silicatos de cálcio e potássio e que deveriam fundir próximo dos 900 °C. Experimentalmente por MEV-EED constatou-se, de facto, que as zonas fundidas tinham na sua constituição Si, K e Ca.

9.3. Modelação termodinâmica

Apesar das limitações associadas aos modelos de previsão termodinâmica, de um modo geral, a abordagem usada permitiu estabelecer uma boa correlação entre os dados da modelação e os resultados experimentais.

De entre as dificuldades associadas à aproximação entre os dados previstos pela simulação, e os resultados experimentais, destacam-se a elutriação das cinzas e partículas de areia, o facto da cinética das reações não ser considerada, as limitações das bases de dados, em especial para compostos de fósforo, e a não previsão de reações secundárias.

9.3.1. Modelação de fenómenos de slagging e aglomeração do leito

Apesar de não se poder estabelecer uma relação exata entre a fração mássica de compostos no leito, previstos pela simulação, e a fração de cinzas dos combustíveis, constatou-se a existência de uma boa relação entre os valores experimentais e previstos. Por exemplo, nos ensaios efetuados com PM/CC, o reduzido teor em cinzas das PM está bem patente na simulação.

A presença de uma elevada fração mássica de compostos fundidos nos ensaios com 100 % de PP e 100 % de BA, devido essencialmente à decomposição térmica de silicatos de potássio entre os 700 e 750 °C, evidencia que esta abordagem pode ser útil na identificação de biomassas problemáticas. À medida que a proporção de PP e BA diminuiu, aumentou o teor de elementos não reativos provenientes do carvão, Al, Fe e Si, e por isso, a simulação previu uma redução na formação de compostos fundidos, estando de acordo com os resultados experimentais.

A modelação previu a formação de uma quantidade de compostos fundidos no ensaio com 100 % de BA superior à verificada no ensaio com 100 % de PP, no entanto, experimentalmente as cinzas das PP revelaram-se mais problemáticas. Este facto pode estar relacionado, em parte, com a diluição das cinzas no material de leito, i.e., a proporção de cinza/areia foi muito superior no ensaio com PP, e o contato entre as cinzas amolecidas foi superior, o que poderá ter promovido a formação de aglomerados. A cinética das reações associadas à sinterização e formação de aglomerados poderá igualmente ter influenciado os resultados obtidos. Termodinamicamente poderá haver uma maior tendência do BA para formar compostos fundidos, devido ao elevado teor de K no combustível. No entanto, pelo facto de as cinzas do BA conterem quantidades reduzidas de Si, o mecanismo associado à sinterização e posterior aglomeração do leito, neste caso, envolve a reação do K com o Si da areia. Contudo, a intrusão do K nas partículas de areia e posterior formação de compostos fundidos ocorre a menor velocidade, do que, a formação de compostos fundidos nas PP, que por conter elevados teores de K e Si, à medida que as partículas de combustível entram no leito, mesmo a temperaturas ligeiramente superiores a 700 °C, reagem formando num curto espaço de tempo, quantidades significativas de cinzas completamente fundidas.

Tal como já tinha sido evidenciado pelos índices baseados na composição química das cinzas a modelação revelou que o CP e CC têm características diferentes. Previu-se que o CP além de apresentar uma fração mássica de compostos fundidos superior ao CC, deve formar compostos

fundidos a temperaturas inferiores, designadamente 850 °C para o CP e 900 °C para o CC. Para as biomassas, a simulação previu que os compostos fundidos surjam a partir dos 700 °C.

A simulação evidencia que a co-combustão de biomassa com carvão, por aumentar significativamente teor de Al no leito, promove a formação de alumino-silicatos alcalinos, o que permite diminuir os problemas de fusão das cinzas. Contudo, especialmente na co-combustão com CP, verifica-se que os alumino-silicatos de Na se decompõem a partir dos 850 °C, contribuindo para o aumento da fração mássica de compostos fundidos no leito, tal como foi observado, por exemplo, durante a co-combustão de 25 % de PP com 75 % de CP.

Nos ensaios de combustão de CP e CC, e de co-combustão, a modelação previu que os alumino-silicatos de Ca se devem manter estáveis na gama de temperaturas estudada (entre os 700 e 950 °C). Nos ensaios de combustão de CC e co-combustão com CC, previu-se que a fração mássica de alumino-silicatos de potássio, compostos de cordierite e clinopiroxênio, devem manter-se praticamente constantes na gama estudada. Contudo, nos ensaios de combustão de CP e co-combustão de 85 % de CP com 15 % de PP tal não se verificou. Para o CP, como apenas 4 % do S era solúvel em H₂O, 96 % do S do CP era não reativo, e deveria reagir no leito. Cumulativamente, uma vez que o CP possuía um maior teor de Ca do que o CC, a simulação previu a formação de quantidades significativas de sulfatos alcalino-terrosos (~17 g/kg de combustível). Quando na simulação a temperatura do leito aumenta, o sulfato de cálcio decompõem-se, o S deve ser libertado, eventualmente como SO₂, e a o Ca fica disponível no leito, em quantidades significativas. A disponibilidade do Ca afeta o equilíbrio do leito, uma vez que se previu a decomposição da cordierite, e de algum alumino-silicato de K, formando-se posteriormente alumino-silicatos de Ca que são estáveis a temperaturas elevadas. O motivo pelo qual no ensaio com 25 % de PP e 5 % de PP não se formam sulfatos de cálcio não é claro e deverá ser melhor estudado no futuro. Os resultados obtidos foram, no entanto, concordantes com os ensaios de fusibilidade de cinzas efetuados com as misturas de PP/CP.

9.3.2. Modelação de fenómenos de fouling

Para prever a tendência para a ocorrência de *fouling*, avaliou-se, através de simulação, a massa de condensados formados, à medida que a temperatura dos gases de combustão diminuía de 850 para 150 °C. Previu-se que a massa de condensados deverá ser de 18, 15 e 2 g/kg de combustível, para os ensaios de mono combustão de PP, BA e PM, respetivamente. Contudo, previu-se que a

fração de sais líquidos, nos condensados, deverá ser de aproximadamente 4 g/kg de combustível para as PP e 2,5 g/kg de combustível para os BA. Nas PM não se previu a formação de sais líquidos, provavelmente porque os teores de Cl e S eram inferiores ao limite de quantificação. A fração mássica de condensados do CP foi de 0,8 g/kg de combustível, enquanto que no CC foi de apenas 0,06 g/kg de combustível.

De acordo com a simulação, a co-combustão permite diminuir a formação de sais líquidos, contudo, também aqui se verifica que o CC contribui para uma maior redução da formação de sais com baixos pontos de fusão, provavelmente devido ao reduzido teor de Cl do CC.

Ao prever-se que a condensação de sais líquidos possa dar-se entre os 850 e os 650 °C, é expectável que a ocorrência de *fouling* seja significativa na zona central/superior do *freeboard*, e não nas condutas de gás ou ciclones. Previu-se também, que, com a diminuição da temperatura, os sais líquidos formados deveriam converter-se em KCl (s), sendo portanto expectável que ocorra deposição de partículas no *freeboard*, especialmente nos ensaios com elevados teores de PP e BA.

Dado o elevado teor de matérias voláteis, a temperatura no *freeboard* durante a mono-combustão de biomassa pode aumentar significativamente, e por isso foi efetuada uma segunda simulação, considerando o arrefecimento dos gases de 1150 a 150 °C. Com o aumento da temperatura inicial dos gases de combustão, de 850 °C para 1150 °C, previu-se um aumento da massa de condensados para o ensaio de 100 % de PP e de 100 % BA, o que se traduziu num aumento de sais líquidos. Comparativamente com a simulação efetuada a 850 °C, no ensaio de mono-combustão de PP e BA, o teor de sais líquidos na simulação efetuada a 1150 °C aumentou, respetivamente, quatro e nove vezes. Tal facto, evidencia que a temperatura utilizada na simulação da fração gasosa pode afetar, de forma, significativa as ilações retiradas da simulação.

Na simulação a 1150 °C, constatou-se para o ensaio de mono-combustão de BA, que ao aumento da temperatura correspondeu um aumento de formação de K_2SO_4 , o que é justificado pelo facto da condensação de K_2SO_4 só se iniciar a temperaturas inferiores a 1000 °C. Deste modo, a simulação aproximou-se mais dos resultados experimentais, dado que a DRX tinha identificado uma presença significativa de K_2SO_4 nas cinzas de ciclone. O aumento da temperatura utilizada na simulação parece não afetar o teor de KCl, uma vez que a 820/850 °C este composto já se encontrava completamente volatilizado. A sulfatação do KCl, por ser uma reação secundária, não foi prevista nas simulações efetuadas.

9.4. Sugestões de trabalho futuro

O comportamento das cinzas durante a combustão e co-combustão é um tema complexo, tendo-se ao longo deste estudo identificado algumas áreas, que dada a sua relevância merecem ser alvo de estudos mais aprofundados.

Assim, de seguida sugerem-se algumas linhas de trabalho, que de algum modo poderão dar continuidade às atividades desenvolvidas no âmbito desta dissertação:

- Estudar o comportamento do fósforo durante a combustão, e qual o seu papel na formação de depósitos e aglomerados;
- Implementar e validar, para as cinzas, um método de quantificação de elementos inorgânicos solúveis em água, dado que o método normalizado em vigor se aplica apenas a combustíveis;
- Efetuar a modelação termodinâmica para diferentes proporções e tipos de biomassa, e inclusivamente, avaliar a possibilidade de efetuar a co-combustão com combustíveis derivados de resíduos (CDR);
- Estudar o efeito da utilização de diferentes rácios de cinza/material do leito
- Estudar os efeitos associados à utilização de diferentes materiais de leito durante a combustão de biomassas com muito K e pouco Si;
- Estudar os efeitos associados à utilização de aditivos no leito, de modo a promover a formação de alumino-silicatos ou outros compostos com temperaturas de fusão mais elevadas;
- Avaliar o efeito do aumento de escala do LF na formação de depósitos e aglomerados;
- Estudar o comportamento de biomassa de culturas energéticas durante a combustão.

Referências Bibliográficas

- Abelha, P., (2004), "Emissões gasosas durante a co-combustão de carvão com resíduos", Tese doutoramento em Engenharia Química, Universidade Nova de Lisboa
- Abreu, P., (2009), "Investigação experimental da taxa de formação de depósitos na co-combustão de Carvão com Biomassa", Tese de mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Técnica de Lisboa
- Aho, M., Gil, A., Taipale, R., Vainikka, P., H. Vesal, (2008), "A pilot-scale fireside deposit study of co-firing Cynara with two coals in a fluidized bed", *Fuel*, 87: 58–69
- Amand, L., Leckner, B., Eskilsson, D., Tullin, C., (2006), "Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of biofuels and sewage sludge", *Fuel*, 85:1313-1322
- APREN, (2010), Roteiro Nacional das Energias Renováveis – Aplicação da Diretiva 2009/28/CE
- Arvelakis, S., Frandsen, F., (2005), "Study on analysis and characterization methods for ash material from incineration plants", *Fuel*, 84: 1725–1738
- ASTM D1857-03, (2003), Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash, ASTM International
- ASTM D2361-02, (2002), Standard Test Method for Chlorine in Coal, ASTM International
- ASTM D2795-95, (1995), Standard Test Methods for Analysis of Coal and Coke Ash, ASTM International
- ASTM D3172-89, (1997), Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, ASTM International
- ASTM D3173-00, (2000), Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, ASTM International
- ASTM D3174-00, (2000), Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, ASTM International
- ASTM D3682 – 01, (2006), Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes, ASTM International
- ASTM D4239-05, (2005), Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods, ASTM International
- ASTM D5373-08, (2008), Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, ASTM International
- ASTM D5865-00, (2000), Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, ASTM International
- Baerenthalera, G., Zischka, M., Haraldsson, C., Obernberger, I., (2006), "Determination of major and minor ash-forming elements in solid biofuels", *Biomass and Bioenergy*, 30: 983–997

- Bakker, R., Jenkins, B., **(2003)**, "Feasibility of collecting naturally leached rice straw for thermal conversion", *Biomass and Bioenergy*, 25: 597 – 614
- Bale, C., Chartrand, P., Degterov, S., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R., Melançon, J., Pelton, A., Petersen, S., **(2002)**, "FactSage thermochemical software and databases", *Calphad*, 26 (2): 189-228
- Bartels, M., Lin, W., Nijenhuis, J., Kapteijn, F., Ommena, J., **(2008)**, "Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention", *Progress in Energy and Combustion Science*, 34: 633– 666
- Baxter, L., Miller, T., Miles Jr., T., Jenkins, B., Dayton, D., Milne, T., Bryers, R., Oden, L., **(1996)**, *Alkali deposits found in biomass power plants - The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences, Vol. II*
- Baxter, L., Miles, T., Miles Jr., T., Jenkins, B., Milne, T., Dayton, D., Bryers, D., Oden, L., **(1998)**, "The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences", *Fuel Processing Technology*, 54: 47-78
- Baxter, L., **(2005)**, "Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy ", *Fuel*, 84: 1295-1302
- Benson, S., Holm P., **(1985)**, "Comparison of inorganic constituents in three low-rank coals", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24:145-149
- Benson, S., Hurley, J., Zygarlicke, C., Steadman, E., Erickson, T., **(1993)**, "Predicting ash behavior in utility boilers", *Energy & Fuels*, 7: 746-754
- Benson, S., Sondreal, E., Hurley, J., **(1995)**, "Status of coal ash behavior research", *Fuel Processing Technology*, 44: 1-12
- BioNorm: Pre-normative work on sampling and testing of solid biofuels for the development of quality assurance systems, **(2005)**, BioNorm project – final technical report
- BioNorm II: Pre-normative research on solid biofuels for improved European standards: improved and extended best practice guideline for the determination of sulphur and halogens, **(2010)**
- Blander, M., Pelton, A., **(1997)**, "The inorganic chemistry of the combustion wheat straw", *Biomass and Bioenergy*, 12 (4):295-298
- Boman, C., Nordin, A., Bostrom, D., Ohman, M., **(2004)**, "Characterization of inorganic particulate matter from residential combustion of pelletized biomass fuels", *Energy & Fuels*, 18: 338-348
- Bostrom, D., Skoglund, N., Grimm, A., Boman, C., Ohman, M., Brostrom, M., Backman, R., **(2012)**, "Ash transformation chemistry during combustion of biomass", *Energy & Fuels*, 26: 85–93
- Brus, E., Ohman, M., Nordin, A., **(2005)**, "Mechanisms of bed agglomeration during fluidized-bed combustion of biomass fuels", *Energy & Fuels*, 19: 825-832
- CEN/TS 15370-1, **(2006)**, *Solid biofuels - Method for the determination of ash melting behavior - Part 1: Characteristic temperatures method*, European Committee for Standardization (CEN)

- Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, X., Cen, K., (2003), "Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review", *Progress in Energy and Combustion Science*, 29: 381-405
- Christensen, K., Stenholm, M., Livbjerg, H., (1998), "The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO₂ in straw-fired boilers", *J. Aerosol Sci.*, 29 (4):421-444
- Coda, B., (2004), "Studies on Ash Behavior during Co-Combustion of Paper Sludge in Fluidized Bed Boilers", *Universität Stuttgart*
- Davidsson, K., Amand, L., Steenari, B., Elled, A., Eskilsson, D., Leckner, B., (2008), "Countermeasures against alkali-related problems during combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler", *Chemical Engineering Science*, 63: 5314-5329
- Dayton, D., Belle-Oudry, D., Nordin, A., (1999), "Effect of coal minerals on chlorine and alkali metals released during biomass/coal co-firing", *Energy & Fuels*, 13: 1203-1211
- Decreto-Lei n.º 5/2011, de 10 de Janeiro, D.R. n.º 6, Série I
- Demirbas, A., (2004), "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, 30: 219–230
- Demirbas, A., (2005^a), *Fuel and Combustion Properties of Bio-wastes*, *Energy Sources*, 27:451–462
- Demirbas, A., (2005^b), "Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues", *Progress in Energy and Combustion Science*, 31: 171–192
- Diretiva Europeia 2009/28/EC do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à promoção de utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Diretivas 2001/77/CE e 2003/30/CE
- Doshi, V., Vuthaluru, H., Korbee, R., Kiel J. (2009), "Development of a modeling approach to predict ash formation during co-firing of coal and biomass", *Fuel Processing Technology*, 90: 1148–1156
- Dyk, J., Baxter, L., Heerdena, J., Coetzera, R., (2005), "Chemical fractionation tests on South African coal sources to obtain species-specific information on ash fusion temperatures (AFT)", *Fuel*, 84: 1768–1777
- Elled, A., Davidsson, K., Amand, L., (2010), "Sewage sludge as a deposit inhibitor when co-fired with high potassium fuels", *Biomass and Bioenergy*, 34: 1546-1554
- EN 13656, (2002), *Characterization of waste - Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements*, *European Committee for Standardization (CEN)*
- EN 14774-3, (2009), *Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample*, *European Committee for Standardization (CEN)*
- EN 14775, (2009), *Solid biofuels - Determination of ash content*, *European Committee for Standardization (CEN)*

- EN 14918, **(2009)**, Solid biofuels - Determination of calorific value, European Committee for Standardization (CEN)
- EN 15104, **(2005)**, Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen - Instrumental methods, European Committee for Standardization (CEN)
- EN 15148, **(2009)**, Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, European Committee for Standardization (CEN)
- EN 15289, **(2006)**, Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine, European Committee for Standardization (CEN)
- Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos, **(2012)**, Comércio europeu de licenças de emissão de gases com efeito de estufa – Análise para Portugal no período 2005-2010
- Esteban, L., Carrasco, J., **(2011)**, "Biomass resources and costs: assessment in different EU countries", *Biomass and Bioenergy*, 35: S21-S30
- EUBIONET, **(2003)**, "Biomass co-firing – an efficient way to reduce greenhouse gas emissions"
- EURACHEM/CITAC Guide, **(2000)** "Quantifying uncertainty in analytical measurement", 2nd Ed.
- EURALAB technical report, **(2002)**, "Measurement uncertainty in testing"
- Ferreira, S., Moreira, N., Monteiro, E., **(2009)**, "Bioenergy overview for Portugal", *Biomass and Bioenergy*, 33: 1567-1576
- Folgueras, M., Diaz, R., Xiberta, J., Garcia, M., **(2005)**, "Influence of sewage sludge addition on coal ash fusion temperatures", *Energy & Fuels*, 19: 2562-2570
- Frandsen, F., **(2005)**, "Utilizing biomass and waste for power production—a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products", *Fuel*, 84: 1277–1294
- Frandsen, F., Lith, S., Korbee, R., Yrjas, P., Backman, R., Obernberger, I., Brunner, T., Jöller, M., **(2007)**, "Quantification of the release of inorganic elements from biofuels", *Fuel Processing Technology*. 88: 1118–1128
- Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., Varmuza, K., **(2005)**, "Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition", *Analytica Chimica Acta*, 544: 191–198
- Fryda, L., Panopoulos, K., Kakaras, E., **(2008)**, "Agglomeration in fluidized bed gasification of biomass", *Powder Technology*, 181:307–320
- Garcia, F., Alonso, A., Llorent, M., Tascon, J., **(2002)**, "Inorganic matter characterization in biomass vegetables feedstokes", *Fuel*, 81: 1161-1169
- Geyter, S., Ohman, M., Bostrom, D., Eriksson, M., Nordin, A., **(2007)**, "Effects of non-quartz minerals in natural bed sand on agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels", *Energy & Fuels*, 21: 2663-2668
- Glazer, M., **(2007)**, "Alkali metals in combustion of biomass with coal", Poznan University of Technology

- Grimm, A., Skoglund, N., Bostrom, D., Ohman, M., (2011), "Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized Quartz Bed Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels", *Energy & Fuels*, 25: 937–947
- Gupta, S., Gupta, R., Bryant, G., Wall, T., (1998), "The effect of potassium on the fusibility of coal ashes with high silica and alumina levels", *Fuel*, 77:1195-1201
- Gupta, S., Wall, T., Creelman, R., Gupta, R., (1998^a), "Ash fusion temperatures and the transformations of coal ash particles to slag", *Fuel Processing Technology*, 56: 33–43
- Hansen, L., Frandsen, F., Dam-Johansen, K., Sorensen, H., (1999), "Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion", *Thermochimica Acta*, 326: 105 - 117
- Hansson, J., Berndes, G., Johnsson, F., Kjarstad, J., (2009), "Co-firing biomass with coal for electricity generation—an assessment of the potential in EU 27", *Energy Policy*, 37: 1444–1455
- Hanxu, L., Ninomiya, Y., Zhongbing, D., Mingxu, Z., (2006), "Application of the FactSage to Predict the Ash Melting Behavior in Reducing Conditions", *Chinese J. Chem. Eng.*, 14(6): 784-789
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Kucukbayrak, S., (2010), "Effect of biomass on temperatures of sintering and initial deformation of lignite ash", *Fuel*, 89: 3063–3068
- Heinzel, T., Siegle, V., Spliethoff, H., Hein, K., (1998), "Investigation of slagging in pulverized fuel co-combustion of biomass and coal at a pilot-scale test facility", *Fuel Processing Technology*, 54: 109-125
- Hodges, J., Richards, G., (1989), "The fate of chlorine, sulphur, sodium, potassium, calcium, and magnesium during the fluidised bed combustion of coal", *Fuel*, 89:440-445
- Hupa, M., (2005), "Interaction of fuels in co-firing in FBC", *Fuel*, 84: 1312–1319
- Hupa, M., (2012), "Ash-related issues in fluidized-bed combustion of biomasses: recent research highlights", *Energy & Fuels*, 26: 4–14
- Ideias, P., (2008), "Influência da matéria volátil na combustão de biomassa em leito fluidizado", Universidade de Aveiro
- lisa, K., Lu, Y., Salmenoja, K., (1999), "Sulfation of potassium chloride at combustion conditions", *Energy & Fuels*, 13: 1184-1190
- Infopédia, www.infopedia.pt, Porto Editora, 2003-2012, [Consult. em Janeiro 2012]
- ISO 562, (1998), Hard coal and coke -- Determination of volatile matter, International Organization for Standardization
- ISO 5725-6, (1994), Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 6: Use in practice of accuracy values, International Organization for Standardization
- ISO 8258, (1991), "Shewhart control charts", International Organization for Standardization
- Jak, E., (2002), "Prediction of coal ash fusion temperatures with the FACT thermodynamic computer package", *Fuel*, 81: 1655-1668

- JCGM 100, **(2008)**, “Evaluation of measurement data—guide to the expression of uncertainty in measurement”
- Jenkins, B., Baxter, L., Miles Jr., T., Miles, T., **(1998)**, “Combustion properties of biomass”, *Fuel Processing Technology*, 54: 17–46
- Jensen, P., Frandsen, F., Hansen, J., Johansen, K., Henriksen, N., Horlyck S., **(2004)**, SEM Investigation of superheater deposits from biomass-fired boilers, *Energy & Fuels*, 18: 378-384
- Jimenez, S., Ballester, J. , **(2007)**, “Formation of alkali sulphate aerosols in biomass combustion”, *Fuel*, 86: 486–493
- Johansen, J., Jakobsen, J., Frandsen, F., Glarborg, P., **(2011)**, “Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion of High-Chlorine Biomass”, *Energy & Fuels*, 25: 4961–4971
- Khan, A. Jong, W., Jansen, P., Spliethoff, H., **(2009)**, “Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies”, *Fuel Processing Technology*, 90:21-50
- Khan, M., **(1989)**, “Prediction of sulphur distribution in products during low temperatures coal pyrolysis and gasification”, *Fuel*, 68:1439-1449
- Knudsen, J., Jense, P., Lin, W., Frandsen, F., Dam-Johansen, K., **(2004^a)**, “Sulfur transformations during thermal conversion of herbaceous biomass”, *Energy & Fuels*, 18: 810-819
- Knudsen, J., Jensen, P., Dam-Johansen, K., **(2004^b)**, “Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass”, *Energy & Fuels*, 18:1385-1399
- Knudsen, J., Jensen, P., Lin, W., Dam-Johansen, K., **(2005)**, “Secondary capture of chlorine and sulfur during thermal conversion of biomass”, *Energy & Fuels*, 19: 606-617
- Koorneef, J., Junginger, M., Faaij, A., **(2007)**, “Development of fluidized bed combustion – An overview of trends, performance and cost”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33:19-55
- Korbee, R., Boersm, A., Heere, P., Kiel, J., **(2003)**, “Fuel characterization and test methods for biomass co firing”, ECN
- Kragten, J., **(1994)**, “Tutorial review. Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique”, *Analyst*, 119: 2161-2165
- Kumar, V., **(2007)**, “Investigation into ash related issues during co-combustion of coal and biomass: Development of a co-firing advisory tool”, Curtin University of Technology
- Kupka, T., Mancini, M., Irmer, M., Weber, R., **(2008)**, “Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel”, *Fuel*, 87: 2821-2837
- L’vov, B., **(2002)**, “Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates”, *Thermochimica Acta*, 386:1–16
- Li, J., Posfai, M., Hobbs, P., Buseck, P., **(2003)**, “Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles”, *J. Geophysical Research*, 108 (D13): 8484

- Li, W., Shao, L., (2010), "Direct observation of aerosol particles in aged agricultural biomass burning plumes impacting urban atmospheres", *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 10: 10589–10623
- Liao, Y., Yang, G., (2012), "Experimental study on the combustion characteristics and alkali transformation behavior of straw", *Energy & Fuels*, 26: 910–916
- Lind, T., Kauppinen, E., Hokkinen, J., Jokiniemi, J., Orjala, M., Aurela, M., Hillamo R., (2006), "Effect of Chlorine and Sulfur on Fine Particle Formation in Pilot-Scale CFBC of Biomass", *Energy & Fuels*, 20:61-68
- Lindberg, D., Backman, R., Chartrand, P., Hupa, M., (2011), "Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion — Current situation and future developments, *Fuel Processing Technology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.008>
- Lindstrom, E., Sandstrom, M., Bostrom, D., Ohman, M., (2007), "Slagging characteristics during combustion of cereal grains rich in phosphorus", *Energy & Fuels*, 21: 710-717
- Lith, S., (2005), "Release of inorganic elements during wood firing on a grate", Ph. D. Thesis, Technical University of Denmark
- Lith, S., Ramire, V., Jense, P., Frandsen, F., Glarbotg, P., (2006), "Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion. Part 1: Development and evaluation of quantification method", *Energy & Fuels*, 20: 964-978
- Lith, S., Jensen, P., Frandsen, F., Glarborg, P., (2008), "Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion. Part 2: Influence of fuel composition", *Energy & Fuels*, 22: 1598–1609
- Llorente, M., Garcia, J., (2005), "Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion", *Fuel*, 84: 1893–1900
- Llorente, M., Laplaza, J., Cuadrado, R., Garcia J., (2006), "Ash behavior of lignocellulosic biomass in bubbling fluidized bed combustion", *Fuel*, 85: 1157–1165
- Llorente, M., Arocas, P., Nebot, L., Garcia, J., (2008), "The effect of the addition of chemical materials on the sintering of biomass ash", *Fuel*, 87: 2651-2658
- Loo, S., Koppejan, J., (2008), "The handbook of biomass combustion and co-firing", Earth scan in the UK and USA, ISBN: 978-1-84407-249-1
- Lopes, M.H., (2002), "Estudo do comportamento de metais pesados na combustão de lamas residuais urbanas em leito fluidizado", Universidade Nova de Lisboa, Tese de Doutoramento em Engenharia do Ambiente, Especialidade em Sistemas Naturais e suas Tensões
- Lopes, H., Gulyurtlu, I., Abelha, P., Crujeira, T., Salema, D., Freire, M., Pereira, R., Cabrita, I. (2009), "Particulate and PCDD/F emissions from coal co-firing with solid biofuels in a bubbling fluidized bed reactor", *Fuel*, 88 (12): 2373-2384
- Lopez, C., Unterberger, S., Maier, J., Hein, K., (2003), "Overview of actual methods for characterization of ash deposition", ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications

- Lu, H., Robert, W., Peirce, G., Ripa, B., Baxter, L., **(2008)**, "Comprehensive Study of Biomass Particle Combustion", *Energy & Fuels*, 22: 2826–2839
- Lundholm, K., Nordin, A., Ohman, M., Bostrom, D., **(2005)**, "Reduced bed agglomeration by co-combustion biomass with peat fuels in a fluidized bed", *Energy & Fuels*, 19: 2273-2278
- Marani, D., Braguglia, C., Mininni, G., Maccioni, F., **(2003)**, "Behavior of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidized bed furnace", *Waste Management*, 23:117-124
- Matsuok, K., Rosyadi, E., Tomita, A., **(2002)**, "Mode of occurrence of calcium in various coals", *Fuel*, 81: 1433-1438
- McKendry, P., **(2002)**, "Review paper: Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", *Bioresource Technology*, 83: 37–46
- Meij, R., Winkel, H., **(2007)**, "The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations", *Atmospheric Environment*, 41: 9262-9272
- Miles, T., Miles Jr, T., Baxter, Bryers, **(1996)**, "Boiler deposits from firing biomass fuels", *Biomass and Bioenergy*, 10 (2-3):125-138
- Miller, S., Miller, B., **(2007)**, "The occurrence of inorganic elements in various biofuels and its effect on ash chemistry and behavior and use in combustion products", *Fuel Processing Technology*, 88:1155–1164
- Molcan, P., Lu, G., Bris, T., Yan, Y., Taupin, B., Caillat, S., **(2009)**, "Characterization of biomass and coal co-firing on a 3 MWth Combustion Test Facility using flame imaging and gas/ash sampling techniques", *Fuel*, 88: 2328–2334
- Montia, A, Virgilio, N., Venturia, G., **(2008)**, "Mineral composition and ash content of six major energy crops", *Biomass and Bioenergy*, 32: 216-223
- Mueller, C., Selenius, M., Theis, M., Skrifvars, B., Backman, R., Hupa, **(2005)**, "Deposition behavior of molten alkali-rich fly ashes - development of a sub model for CFD applications", *Proceedings of the Combustion Institute*, 30: 2991–2998
- Natarajan, E., Ohman, M., Gabra, M., Nordin, A., Liliedahl, T., Rao, A., **(1998)**, Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification, *Biomass and Bioenergy*, 15 (2):163-169
- Niu, Y., Tan, H., Wang, X., Liu, Z., Liu, H., Liu, Y., Xu, T., **(2010)**, "Study on fusion characteristics of biomass ash", *Bioresource Technology*, 101: 9373–9381
- Nordtest Tr 537, **(2004)**, "Handbook for calculation of measurement uncertainty in environment laboratories, 2nd ed.
- Nutalapati, D., Gupta, R., Moghtaderi, B., Wall, T., **(2007)**, "Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions", *Fuel Processing Technology*, 88: 1044–1052
- Nuutinen, L., Tiainen, M., Virtanen, M., Enestam, S., Laitinen, R., **(2004)**, "Coating layers on bed particles during biomass fuel combustion in fluidized-bed boiler", *Energy & Fuels*, 18:127-139

- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedel, R., (1997), "Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions", *Biomass and Bioenergy*, 12: 211-224
- Obernberger, I., (1998), "Decentralized biomass combustion: state of the art and future development", *Biomass and Bioenergy*, 14 (1): 33-56
- Obernberger I., Brunner, T. Barnthaler, G., (2006), "Chemical properties of solid biofuels - significance and impact", *Biomass and Bioenergy*, 30:973-982
- Ohman, M., Nordin, A., (1998), "A new method for quantification of fluidized bed agglomeration tendencies: A sensitivity analysis", *Energy & Fuels*, 12: 90-94
- Ohman, M., Nordin, B., Skrifvars, B., Backman, R., Hupa, M., (2000), "Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels", *Energy & Fuels*, 14:169-178
- Ohman, M., Boman, C., Hedman, H., Nordin, A., Bostrom, D., (2004), "Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners", *Biomass and Bioenergy*, 27: 585-596
- Oka, S., (2004), "Fluidized Bed Combustion", Marcel Dekker, Inc., ISBN: 0-8247-4699-6
- Olander, B., Steenari, B., (1995), "Characterization of ashes from wood and straw", *Biomass and Bioenergy*, 8 (2):105-115
- Olives Plantation Fertigation Guide, www.gatfertilizers.com, [Consult. em Junho de 2010]
- Paulrud, S., (2004), "Upgraded Biofuels -Effects of Processing, Handling Characteristics, Combustion and Ash Melting", Swedish University of Agricultural Sciences
- Pettersson, A., Zevenhoven, M., Steenari, B., Åmand, L., (2008), "Application of chemical fractionation methods for characterization of biofuels, waste derived fuels and CFB co-combustion fly ashes", *Fuel*, 87: 3183-3193
- Pettersson, A., Åmand, L., Steenari, B., (2009), "Chemical fractionation for the characterization of fly ashes from co-combustion of biofuels using different methods for alkali reduction", *Fuel*, 88: 1758-1772
- Piotrowska, P., Zevenhoven, M., Davidsson, K., Hupa, M., Amand, L., Barisic V., Zabetta E., (2010), "Fate of Alkali Metals and Phosphorus of Rapeseed Cake in Circulating Fluidized Bed Boiler Part 1: Co-combustion with Wood", *Energy & Fuels*, 24: 333-345
- Plaza, P., Griffiths, A., Syred, N., Gralton, T., (2009), "Use of a Predictive Model for the Impact of Cofiring Coal/Biomass Blends on Slagging and Fouling Propensity", *Energy & Fuels*, 23: 3437-3445
- Poole, D., Argent, B., Sharifi, V., Swithenbank, J., (2008), "Prediction of the distribution of alkali and trace elements between the condensed and gaseous phases in a municipal solid waste incinerator", *Fuel*, 87: 1318-1333
- Pronobis, M., (2005), "Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations", *Biomass and Bioenergy*, 28:375-383
- Puttkamer, T., (2005), "Charakterisierung biogener Festbrennstoffe", Universität Stuttgart

- Qiu, J., Zheng, F., Zheng, C., Zhou, H., (1999), "The influences of mineral behavior on blended coal ash fusion characteristics", *Fuel*, 78: 963–969
- Raask, E., (1985), "Mineral Impurities in Coal Combustion. Behavior, Problems, and Remedial Measures", Hemisphere Publishing Corporation
- Resolução de Conselho de Ministros n.º 1/2008, D.R. n.º 3, Série I
- Resolução de Conselho de Ministros n.º 81/2010, D.R. n.º 213, Série I
- Risnes, H., Fjellerup, J., Henriksen, U., Moilanen, A., Norby, P., Papadakis, K., Posselt, D., Sorensen L., (2003), "Calcium addition in straw gasification", *Fuel*, 82:641–651
- Ruszczynska, A., Bienkowski, P., Bulska, E., (2005), Fractionation of total water soluble aluminum in extracts from peat and sand soil samples by ion-exchange method followed by GF-AAS", *Int J Environ Studies*, 62:193–200
- Salour, D., Jenkins, B., Vafaei, M., Kayhanian, M., (1993), "Control of in-bed agglomeration by fuel blending in a pilot scale straw and wood fueled AFBC", *Biomass and Bioenergy*; 4:117-133
- Salzmann, R., Nussbaumer, T., (2001), "Fuel Staging for NO_x Reduction in Biomass Combustion: Experiments and Modeling", *Energy & Fuels*, 15: 575-582
- Santos, P., (2011), O mercado da energia "verde" e os mecanismos de apoio aos projetos de biomassa", *Associação de Produtores de Energia e Biomassa, Expo Energia*
- Scala, F., Chirone, R., (2008), "An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels", *Biomass and Bioenergy*, 32: 252-266
- Sippula, O., Hytonen, K., Tissari, J., Raunemaa, T., Jokiniemi, J., (2007), "Effect of Wood Fuel on the Emissions from a Top-Feed Pellet Stove", *Energy & Fuels*, 21:1151-1160
- Skrifvars, B., Sfiris, G., Backman, R., Dafgård, K., Hupa, M., (1997), "Ash Behavior in a CFB Boiler during Combustion of Salix", *Energy & Fuels*, 11: 843-848
- Skrifvars, B., Backman, R., Hupa, M., (1998^a), "Characterization of the sintering tendency of ten biomass ashes in FBC conditions by a laboratory test and by phase equilibrium calculations", *Fuel Processing Technology*, 56: 55–67
- Skrifvars, B., Backman, R., Hupa, M., Sfiris, G., Abyhammar, T., Lyngfelt, A., (1998^b), "Ash behavior in a CFB boiler during combustion of coal, peat or wood", *Fuel*, 77: 65-70
- Skrifvars, B., Nordin, A., Hupa, M., (1999), "Predicting Bed Agglomeration Tendencies for Biomass Fuels Fired in FBC Boilers: A Comparison of Three Different Prediction Methods", *Energy & Fuels*, 13: 359-363
- Slag Atlas, (1995), 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH
- Sommersacher, P, Brunner, T., Obernberger, I., (2012), "Fuel indexes: A novel method for the evaluation of relevant combustion properties of new biomass fuels", *Energy & Fuels*, 26: 380-390
- Sorbo, N., Tchobanoglous, G., Lucero, J., (1986), "Fate of selected metals and emissions from a sludge/waste paper gasifier", EPA Project summary

- Steenari, B., Lindqvist, O., (1998), "High temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite", *Biomass and Bioenergy*, 14 (1): 67-76
- Teixeira, P., Lopes, H., Gulyurtlu, I., Lapa N., (2011), "Use of Chemical Fractionation to understand Partitioning of Biomass Ash constituents during Co-firing in Fluidized Bed Combustion", *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2011.07.020
- Teixeira, P., Lopes, H., Gulyurtlu, I., Lapa, N., Abelha, P. (2012^a), "Prediction of Slagging and Fouling Tendency of Biomass Co-firing in Fluidized Bed Combustion", *Biomass and Bioenergy*, 39: 192-203
- Teixeira, P., Lopes, H., Gulyurtlu, I., Lapa, N., (2012^b), "Uncertainty Estimation to Evaluate the Performance of a Combustion System", *Accreditation and Quality Assurance*, 17:159-166
- Theis, M., Skrifvars, B., Hupa, M., Tran, H., (2006^a), "Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 1: Deposition rates", *Fuel*, 85: 1125–1130
- Theis, M., Skrifvars, B., Zevenhoven, M., Hupa, M., Tran, H., (2006^b), "Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 2: Deposit chemistry", *Fuel*, 85: 1992–2001
- Thompson, M., Ellison, S., Fajgelj, A., Willetts, P., Wood, R., (2000) "Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement", IUPAC/ISO/AOAC International/EURACHEM
- Thy, P., Leshner, C., Jenkins, B., (2000), "Experimental determination of high-temperature elemental losses from biomass slag", *Fuel*, 79: 693–700
- Thy, P., Jenkins, B., Grundvig, S., Shiraki, R., Leshner, C., (2006^a), "High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes", *Fuel*, 85: 783-795
- Thy, P., Jenkins, B., Leshner, C., Grundvig, S., (2006^b), "Compositional constrains on slag formation and potassium volatilization from rice straw blended wood fuel", *Fuel Processing Technology*, 87:383-408
- Thy, P., Esbensen, K., Jenkins, B., (2009), "On representative sampling and reliable chemical characterization in thermal biomass conversion study", *Biomass and Bioenergy*, 33: 1515-1519
- Tillman, D., (2000), "Biomass cofiring: the technology, the experience, the combustion consequences", *Biomass and Bioenergy*, 19: 365-384
- Valmari, T., Lind, T., Kauppinen, E., (1999), "Field study on ash behavior during circulating fluidized-bed combustion of biomass. 1: Ash formation", *Energy & Fuels*, 13: 379-389
- Vamvuka, D., Zografos, D., (2004), "Predicting the behavior of ash from agricultural wastes during combustion", *Fuel*, 83: 2051-2057
- Vamvuka, D., Zografos, D., Alevizos, G., (2008), "Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds", *Bioresource Technology*, 99: 3534–3544
- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C., (2010), "An overview of the chemical composition of biomass", *Fuel*, 89: 913–933
- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C., Morgan, T., (2012), "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass", *Fuel*, 94: 1–33

- Visser, H., (2004), "The influence of fuel composition on agglomeration behavior in fluidized bed combustion", ECN Report
- Wall, T. Gupta, S., Gupta, R., Sanders, R., Creelman, R., Bryant, G., (1999), "False deformation temperatures for ash fusibility associated with the conditions for ash preparation", *Fuel*, 78: 1057–1063
- Ward, C., French, D., (2004), "Analysis and significance of mineral matter in coal", 21st Annual meeting of the society for organic petrology
- Wei, X., Schnell, U., Hein, K., (2005), "Behavior of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilization", *Fuel*, 84: 841-848
- Werkelin, J., Skrifvars, B., Zevenhoven, M., Holmbom, B., Hupa, M., (2010), "Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels", *Fuel*, 89: 481-493
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E., Ogada, T., Siagi, Z., (2000), "Combustion of agricultural residues", *Progress in Energy and Combustion Science*, 26:1-27
- Westberg, H., Bystrom, M., Leckner, B., (2003), "Distribution of Potassium, Chlorine, and Sulfur between Solid and Vapor Phases during Combustion of Wood Chips and Coal", *Energy & Fuels*, 17:18-28
- Wiinikka, H., Gebart, R., Boman, C., Bostrom, D., Ohman, M., (2007), "Influence of fuel ash composition on high temperature aerosol formation in fixed bed combustion of woody biomass pellets", *Fuel*, 86: 181–193
- Wu, H., Castro, M., Jensen, P., Frandsen, F., Glarborg, P., Dam-Johansen, K., Røkke, M., Lundtorp, K. (2011), "Release and Transformation of Inorganic Elements in Combustion of a High-Phosphorus Fuel", *Energy & Fuels*, 25: 2874–2886
- Yang, T., Kai, X., Sun, Y., He, Y., Li, R., (2011), "The effect of coal sulfur on the behavior of alkali metals during co-firing biomass and coal", *Fuel*, 90: 2454–2460
- Zevenhoven-Onderwater, M., Blomquist, J., Skrifvars, B., Backman, R., Hupa, M., (1999), "Comparison of ash behavior of different fuels in fluidized bed combustion using advanced fuel analysis and global equilibrium calculations", 24th International Conference on coal utilization and fuel systems
- Zevenhoven-Onderwater, M., Blomquist, J., Skrifvars, B., Backman, R., Hupa M., (2000), "The prediction of behavior of ashes from five different solid fuels in fluidized bed combustion", *Fuel*, 79: 1353–136
- Zevenhoven-Onderwater, M., (2001), "Ash Forming Matter in Biomass Fuels", Åbo Akademi
- Zevenhoven-Onderwater, M., Skrifvars, B., Yrjas, P., Hupa, M., Nuutinen, L., Laitinen R., (2001), "Searching for improved characterization of ash forming matter in biomass", 16th International Conference on Fluidized Bed Combustion
- Zevenhoven, M., Skrifvars, B., Yrjas, P., Backman, R., Muller, C., Hupa, M., (2003), "A challenge for fuel characterization and modeling", 17th International conference on fluidized bed combustion

Zevenhoven, M., Yrjas, P., Backman, R., Skrifvars, B., Hupa, M., **(2005)**, “The Abo Akademi database – fuel characterization”, 18th International conference on fluidized bed combustion

Zheng, Y., Jensen, P., Jensen, A., Sander, B., Junker, H., **(2007)**, “Ash transformation during co-firing coal and straw”, Fuel, 86:1008-1020