



Alexandra Alves **O desempenho de leitos fluidizados na conversão de**
Albuquerque **biomassa**



**Alexandra Alves
Albuquerque**

**O desempenho de leitos fluidizados na conversão de
biomassa**

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

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

"Cada um de nós deve ser a mudança que quer ver no mundo."

Mahatma Ghandi

O júri

Presidente

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

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

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

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

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

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

Professor Doutor José Miguel Loureiro

Professor Associado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador Matos, professor auxiliar da Universidade de Aveiro, pela orientação e incansável apoio durante a realização deste trabalho. Ao seu irmão, Engenheiro Francisco Orlando Matos, pela ajuda e tempo dispensado no arranjo do analisador de CO.

Agradeço também ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, professor auxiliar da Universidade de Aveiro, pela orientação e disponibilidade prestada.

Um grande obrigada à minha mãe, Maria de Lurdes, estrelinha no meio de tantas. Sei que sempre estive e estará comigo.

Agradeço também à minha família por toda a ajuda, preocupação e principalmente pela força e apoio ao longo deste último ano. Ao Pedro, por ter aguentado o meu mau humor, os meus altos e baixos e por ter insistido comigo até ao fim.

Finalmente, agradeço aos amigos e colegas que me acompanharam ao longo do curso e que contribuíram para a minha formação pessoal e profissional, em especial à Isabel, por toda a ajuda, por todos os conselhos e pela grande amizade. Sem o vosso apoio, o culminar de mais uma etapa da minha vida não teria o mesmo significado.

palavras-chave

Biomassa, leito fluidizado, combustão, materiais alcalinos, aglomeração, eutéticos, desfluidização, uso do leito, cinza, carbonizado, SEM, EDS, XPS.

resumo

A conversão de combustíveis de biomassa recorrendo a tecnologias de leito fluidizado apresenta vantagens inerentes, como a eficiente transferência de calor, a grande área de superfície de contato, a boa mistura de sólidos, as baixas temperaturas de combustão, a baixa emissão de poluentes e a flexibilidade de combustíveis. No entanto, apresenta problemas operacionais relacionados com a existência de materiais alcalinos e deposição continuada das cinzas no material do leito, que levam à formação de aglomerados, constituídos por compostos suscetíveis de formar eutéticos, que levam à desfluidização e, conseqüentemente, à paragem do processo de combustão o que se traduz em custos de operação e manutenção.

No âmbito deste trabalho, e tendo em vista o estudo das condições de operação que conduzem à desfluidização de LF, foi estudado o efeito da temperatura, da concentração de oxigénio e da massa e granulometria queimada de carbonizado num reator de leito fluidizado à escala laboratorial. Foram registadas a composição gasosa, a temperatura bem como o comportamento do leito em função do uso, tendo sido recolhidas amostras e analisadas por: XRF, SEM, EDS e XPS.

Os resultados obtidos mostram que a temperaturas elevadas e a falta de homogeneização prévia do leito, levam a uma rápida deterioração deste. Para leitões de areia verificou-se que, na ausência de homogeneização ocorria desfluidização em resultado da acumulação de 0,68% de cinza no leito a 800 °C, mas foi necessária uma acumulação de 3,1% de cinza a 700 °C. Em condições de homogeneização da combustão a desfluidização ocorreu para uma acumulação de 1,7% de cinza, mesmo para temperaturas superiores a 800 °C.

A análise da composição das cinzas por XRF (base livre de oxigénio) mostrou a presença de cálcio (53,0%), potássio (27,5%), magnésio (11%) e fósforo (2,7%). A análise SEM mostrou a ocorrência de material fundido a envolver e a unir as partículas de areia. A análise XPS das partículas aglomeradas identificou a presença de silício (22,9%), cálcio (11,3%), potássio (3,6%) e magnésio (0,7%), configurando um eutético com uma composição e comportamento típicos do vidro.

O trabalho desenvolvido inclui ainda o registo das condições de combustão, (caudal, composição da mistura comburentes) e da temperatura e composição dos produtos gasosos da combustão. O balanço mássico das condições de operação aponta para a ocorrência do fenómeno da elutriação. Nos ensaios efetuados verifica-se que a limitação à velocidade de combustão é devida ao caudal de oxigénio admitido, que a concentração de CO diminui ao longo do tempo de combustão e que a granulometria condiciona o nível da emissão de CO. Para 5% de oxigénio e 3,3% de carbonizado foi obtida uma condição quasi-estacionária de combustão.

keywords

Biomass, fluidized bed, combustion, alkaline material, agglomeration, eutectics, defluidization, use bed material, ash, char, SEM, EDS, XPS.

abstract

The conversion of biomass fuels using fluidized bed technologies has inherent advantages such as efficient heat transfer, large area of contact surface, good solids mixing, low temperatures of combustion, low emission of pollutants, and the variety of fuels. However, there are operational problems that relate to the existence of alkali materials and continuing deposition of ash on the bed material, which leads to the formation of agglomerates. consisting of compounds capable of forming eutectics, that lead to the bed defluidization, and consequently to the halt of the combustion process, which results in operating and maintenance costs.

In this work, and in order to understand the operating conditions leading to the defluidization phenomenon, we studied the effect of temperature, oxygen concentration, and char's burned mass and size, in a fluidized bed reactor of laboratory scale. Gas composition and temperature changes of different combustion assays were recorded, as well as the behavior of the bed according to usage, and samples were collected and analyzed using different technologies: XRF, SEM, EDS and XPS.

The results obtained show that the higher the temperature and the lack of homogenization of the fluidized bed, the faster it deteriorates. It was observed that for sand beds, in the absence of homogenization, defluidization occurred with 0,68% of bed ash content at 800 °C, but 3,1% of bed ash content were required at 700 °C. Under conditions of homogenization, defluidization was achieved for 1,7% of ash content even for temperatures above 800 °C.

The ash composition analysis by XRF (based on oxygen free content) showed the presence of calcium (53,0%), potassium (27,5%), magnesium (11,0%) and phosphorus (2,7%).The SEM analysis revealed the occurrence of melt involving and joining the sand particles. The XPS analysis of the agglomerated particles identified the presence of silicon (22,9%), calcium (11,3%), potassium (3,6%) and magnesium (0,7%), forming an eutectic with a composition and behavior typical of glass.

The developed work also included the recording of the combustion conditions (flow rate and oxygen content of the comburent mixture), and the analysis of the combustion flue gases. The mass balance of the operating conditions suggests the occurrence of elutriation. In the tests performed it was observed that the limitation to the speed of combustion is due to the flow rate of oxygen inlet, that the CO concentration decreases throughout the time of combustion and that the particle size determines the level of CO emissions. for 5% oxygen and 3,3% of char the combustion reached quasi-stationary conditions.

Índice

Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas.....	ix
Lista de abreviaturas.....	xi
Nomenclatura.....	xiii
1 Introdução.....	1
1.1 Conversão de combustíveis.....	1
1.1.1 Impactos da conversão energética.....	2
1.1.2 Convertibilidade de combustíveis.....	3
1.1.3 Conversão de biomassa.....	4
1.2 Gasificação de combustíveis sólidos.....	5
1.2.1 Combustíveis sólidos.....	7
1.2.2 Reações homogéneas.....	8
1.2.3 Reações heterogéneas.....	8
1.2.4 Estequiometria e termodinâmica.....	9
1.2.5 Cinética e mecanismos.....	10
1.2.6 Transferência de massa e calor.....	11
1.3 Combustão em leito fluidizado.....	12
1.3.1 Características gerais dos reatores de leito fluidizado.....	13
1.3.2 Vantagens e desvantagens da tecnologia de combustão em leito fluidizado.....	15
1.3.3 Características operatórias.....	16
1.3.4 Combustão de carbonizados.....	18
1.4 Cinzas da combustão.....	19
1.5 Substâncias eutécticas.....	21
1.6 Objetivos do presente trabalho.....	23
2 Modelo de combustão em leito fluidizado.....	25
2.1 Hidrodinâmica em leitos fluidizados.....	25
2.1.1 Fluidização.....	26
2.1.2 Velocidade mínima de fluidização.....	27
2.1.3 Velocidade terminal de uma partícula.....	28
2.1.4 Propriedades físicas das partículas sólidas.....	28
2.1.5 Diâmetro e esfericidade.....	28
2.1.6 Fração de vazios.....	29
2.1.7 Expansão do leito.....	29
2.1.8 Fase emulsão e fase bolha.....	29
2.1.9 Modelos de reator de leito fluidizado.....	31
2.2 Modelo de combustão em leito fluidizado borbulhante.....	33
2.2.1 Cinética.....	34
2.2.2 Combustão do carbonizado.....	36
2.2.3 Balanço mássico.....	37

2.2.4	Balanço energético	38
2.2.5	Transferência de massa na camada limite.....	38
2.3	Problemas operacionais da fluidização	39
2.3.1	Aglomeração/Desfluidização.....	40
2.3.2	Mecanismos de fusão/aglomeração em leitos fluidizados	42
2.3.3	Mecanismos de desfluidização	45
3	Metodologia experimental.....	47
3.1	Materiais.....	47
3.1.1	Leito de areia	47
3.1.2	Carbonizado.....	47
3.1.3	Gases	48
3.2	Sistema experimental.....	48
3.2.1	Reator de leito fluidizado.....	52
3.2.2	Sistema de alimentação de gás.....	52
3.2.3	Sistema de amostragem e análise de gás	53
3.2.4	Sistema de controlo e aquisição de dados.....	53
3.3	Calibração e preparação do sistema de amostragem e análise.....	54
3.3.1	Caudais de gás	54
3.3.1.1	Rotâmetros	54
3.3.1.2	Caudalímetros	56
3.3.2	Sistema de análise gasosa	56
3.3.2.1	Analisador de Oxigénio	57
3.3.2.2	Analisador de Dióxido de Carbono.....	57
3.3.2.3	Analisador de Monóxido de Carbono	58
3.4	Operação da instalação	58
3.4.1	Reator de leito fluidizado.....	58
3.4.1.1	Aquecimento	58
3.4.1.2	Preparação e operação do leito fluidizado	59
3.4.2	Caudais de operação.....	60
3.4.3	Sistema de amostragem e análise gasosa	61
3.4.4	Condições de operação	61
3.4.5	Programação das operações.....	62
3.4.6	Aquisição e registo de dados.....	63
3.5	Condição de desfluidização	63
3.6	Especificações dos ensaios	64
3.7	Análise de consistência.....	66
4	Caracterização de sólidos.....	69
4.1	Técnicas de análise de sólidos	69
4.2	Preparação e caracterização do carbonizado	71

4.2.1	Preparação de carbonizado.....	72
4.2.2	Propriedades físico-químicas do carbonizado.....	73
4.2.2.1	Análise SEM.....	74
4.2.2.2	Análise EDS.....	78
4.2.3	Propriedades físico-químicas das cinzas.....	79
4.2.3.1	Análise XFR.....	79
4.2.3.2	Análise SEM.....	81
4.2.3.3	Análise EDS.....	82
4.3	Preparação e caracterização do leito.....	83
4.3.1	Preparação do leito.....	83
4.3.2	Propriedades físico-químicas das partículas do leito.....	84
4.3.2.1	Análise XRF.....	85
4.3.2.2	Análise SEM.....	86
4.3.2.3	Análise EDS.....	87
4.3.2.4	Análise XPS.....	88
5	Resultados e discussão de ensaios preliminares.....	93
5.1	Combustão do carbonizado em função da temperatura de operação.....	95
5.2	Combustão de carbonizado em função do diâmetro.....	98
5.2.1	Ensaio a 700 °C.....	98
5.2.2	Ensaio a 800 °C.....	103
5.2.3	Ensaio a 900 °C.....	104
5.3	Acumulação de cinzas e aglomeração do leito.....	106
5.3.1	Análise XRF.....	108
5.3.2	Análise SEM.....	110
5.3.2.1	Leito aglomerado por combustão a T=700 °C.....	110
5.3.2.2	Leito aglomerado por combustão a T=900 °C.....	111
5.3.3	Análise EDS.....	111
5.3.4	Análise XPS.....	113
5.3.5	Diagrama ternário K ₂ O-CaO-SiO ₂	117
5.4	Análise do leito de um reator à escala piloto.....	119
5.4.1	Análise SEM.....	119
5.4.2	Análise EDS.....	120
5.4.3	Análise XPS.....	120
6	Resultados e discussão de ensaios de combustão.....	125
6.1	Ensaio de combustão com 11% de O ₂	125
6.1.1	Ensaio a 880 °C.....	126
6.1.2	Ensaio a 905 °C.....	132
6.2	Ensaio de combustão com 5% de O ₂	138
6.2.1	Ensaio a 780 °C.....	138

6.2.2	Ensaio a 880 °C	145
6.3	Análise SEM e EDS de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada com O ₂	151
6.3.1	Análise SEM	152
6.3.2	Análise EDS.....	159
7	Conclusões e sugestões.....	161
7.1	Conclusões sobre os resultados obtidos.....	161
7.2	Limitações do trabalho	164
7.3	Sugestões para trabalho futuro	165
	Referências bibliográficas	167
	Anexo A – Determinação de cinzas: adaptação da norma CEN/TS14775.....	173
	Anexo B – Ficheiro de resultados de aquisição (exemplo).....	174

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Diagrama de fases para formação de eutéticos. Fonte: Croucher (2003).....	22
Figura 1.2 - Diagrama de fases de uma mistura Potássio - Sílica. Fonte: Thomas R. Miles <i>et al.</i> (1996).....	22
Figura 1.3 - Diagrama de fases de uma mistura Magnésio - Sílica. Fonte: Thomas R. Miles <i>et al.</i> (1996).....	23
Figura 2.1 - Regime de escoamento gasoso num leito fluidizado de partículas sólidas. Fonte: Matos (1995).....	26
Figura 2.2 - Ilustração de subprocessos químicos importantes nos mecanismos de aglomeração em leito. Fonte: Öhman <i>et al.</i> (2000).....	43
Figura 3.1 - Reator laboratorial de leito fluidizado (RLFZ). Fonte: Matos (1995).....	50
Figura 3.2 - Sistema experimental utilizado para combustões em leito fluidizado.....	51
Figura 3.3 - Reator de leito fluidizado utilizado nos ensaios de combustão.....	52
Figura 4.1 - Representação das amostras dispostas nos suportes gráfiticos para análises SEM/EDS.....	71
Figura 4.2- Análise SEM da visão geral de uma partícula de carbonizado (amostra G).....	75
Figura 4.3 - Análise SEM da superfície externa de uma partícula de carbonizado (G).....	76
Figura 4.4 - Análise SEM do pormenor da parede de uma partícula de carbonizado (amostra G).....	77
Figura 4.5 - Análise SEM do pormenor de inorgânicos da parede do carbonizado(amostra G (Z1)).....	78
Figura 4.6 - Análise SEM da cinza resultante da análise próxima do carbonizado (amostra D).....	81
Figura 4.7 - Análise SEM da cinza tratada a 1100 °C (amostras F, F(1), F(2) e F(3)).....	82
Figura 4.8 - Análise SEM da areia usada como leito (amostra A).....	87
Figura 4.9 - Representação geral dos picos energéticos dos elementos presentes na areia (survey da amostra A).....	89
Figura 4.10 - Espetro de energias XPS para os elementos Potássio e Carbono (superfície externa, amostra A).....	90
Figura 4.11 - Espetro de energias XPS para o elemento Oxigénio (superfície externa, amostra A).....	90
Figura 4.12 - Espetro de energias XPS para o elemento Alumínio (superfície externa, amostra A).....	91
Figura 4.13 - Energias de ligação características do Alumínio.....	91
Figura 4.14 - Espetro de energias XPS para o elemento Silício (superfície externa, amostra A).....	91
Figura 4.15 - Energias de ligação características do Silício.....	91
Figura 4.16 - Espetro de energias XPS para o elemento Cálcio (superfície externa, amostra A).....	92
Figura 4.17 - Energias de ligação características do Cálcio.....	92
Figura 5.1 - Gráfico representativo de condições de fluidização.....	94
Figura 5.2 - Gráfico representativo de condições de desfluidização.....	95

Figura 5.3 - Aumentos de temperatura para uma sequencia de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1grama: $T_{\text{variável}}$, $\varnothing_{\text{carvão}}=500-710\mu\text{m}$)	96
Figura 5.4 - Aumentos de temperatura para uma sequencia de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1grama: $T_{\text{variável}}$, $\varnothing_{\text{carvão}}=1000-1400\mu\text{m}$)	97
Figura 5.5 - Aumentos de temperatura para uma sequencia de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1grama: $T_{\text{const}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varnothing_{\text{carvão}}=500-710\mu\text{m}$)	99
Figura 5.6 - Aumentos de temperatura para uma sequencia de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1grama: $T_{\text{const}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varnothing=710-1000\mu\text{m}$)	100
Figura 5.7 - Aumentos de temperatura para uma sequência de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1grama: $T_{\text{const}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varnothing=1000-1400\mu\text{m}$)	101
Figura 5.8 - Aumentos de temperatura para uma sequencia de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1grama: $T_{\text{const}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varnothing=1400-2000\mu\text{m}$)	102
Figura 5.9 - Representação gráfica do efeito da variação do diâmetro de carbonizado ($T_{\text{const}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$)	103
Figura 5.10 - Representação gráfica do efeito da variação do diâmetro de carbonizado ($T_{\text{const}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$)	105
Figura 5.11 - Aglomerado do leito tratado a temperatura constante $T_{\text{const}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (amostra C)	107
Figura 5.12 - Aglomerado do leito tratado a temperatura constante $T_{\text{const}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (amostra B)	107
Figura 5.13 - Aspeto visual do reator de um leito desfluidizado ($T_{\text{const}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, amostra C)	107
Figura 5.14 - Aspeto visual do reator de leito desfluidizado com aglomerados ($T_{\text{const}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, amostra C)	107
Figura 5.15 - Análise SEM de partículas de leito aglomerado (amostra C)	110
Figura 5.16 - Análise SEM de partículas de leito aglomerado (amostra B)	111
Figura 5.17 - Representação geral dos picos energéticos dos elementos presentes na areia do LF (survey da amostra B)	114
Figura 5.18 - Espetro de energias XPS para os elementos Potássio e Carbono (superfície externa, amostra B)	115
Figura 5.19 - Energias de ligação características Potássio	115
Figura 5.20 - Espetro de energias XPS para o elemento Oxigénio (superfície externa, amostra B)	115
Figura 5.21 - Espetro de energias XPS para o elemento Magnésio (superfície externa, amostra B)	116
Figura 5.22 - Espetro de energias XPS para o elemento Silício (superfície externa, amostra B) ..	116
Figura 5.23 - Energias de ligação características do Silício	116
Figura 5.24 - Espetro de energias XPS para o elemento Cálcio (superfície externa, amostra B) ..	117
Figura 5.25 - Energias de ligação características do Cálcio	117
Figura 5.26 - Diagrama ternário $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ para a composição da amostra B (adaptado de Öhman <i>et al.</i> , 2000)	118
Figura 5.27 - Análise SEM de partículas de leito aglomerado (amostra E)	119

Figura 5.28 - Representação geral dos picos energéticos dos elementos presentes na areia do LF (survey da amostra E)	121
Figura 5.29 - Espetro de energias XPS para os elementos Potássio e Carbono (superfície externa amostra E)	122
Figura 5.30 - Energias de ligação características Potássio	122
Figura 5.31 - Espetro de energias XPS para o elemento Oxigénio (superfície externa, amostra E)	122
Figura 5.32 - Espetro de energias XPS para o elemento Magnésio (superfície externa, amostra E)	123
Figura 5.33 - Espetro de energias XPS para o elemento Silício (superfície externa, amostra E) ..	123
Figura 5.34 - Energias de ligação características do Silício	123
Figura 5.35 - Espetro de energias XPS para o elemento Cálcio (superfície externa, amostra E) .	124
Figura 5.36 - Energias de ligação características do Cálcio	124
Figura 5.37 - Espetro de energias XPS para o elemento Manganês (superfície externa amostra E)	124
Figura 5.38 - Energias de ligação características do Manganês	124
Figura 6.1 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (fluidização, 5g de carbonizado, 11% O ₂ , 880 °C)	127
Figura 6.2 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (desfluidização, 5g de carbonizado, 11% O ₂ , 880 °C)	128
Figura 6.3 - Ensaio 1 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 880°C)	130
Figura 6.4 - Ensaio 2 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 880°C)	130
Figura 6.5 - Ensaio 3 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 880°C)	130
Figura 6.6 - Ensaio 4 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 880°C)	130
Figura 6.7 - Ensaio 5 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 880°C)	131
Figura 6.8 - Ensaio 6 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 880°C)	131
Figura 6.9 - Ensaio 7 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 880°C)	131
Figura 6.10 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (fluidização, 5g de carbonizado, 11% O ₂ , 905 °C)	133
Figura 6.11 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (desfluidização, 5g de carbonizado, 11% O ₂ , 905 °C)	134
Figura 6.12 - Ensaio 1 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 905°C)	136
Figura 6.13 - Ensaio 2 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 905°C)	136
Figura 6.14 - Ensaio 3 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 905°C)	136
Figura 6.15 - Ensaio 4 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 905°C)	136
Figura 6.16 - Ensaio 5 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 905°C)	137
Figura 6.17 - Ensaio 6 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O ₂ ; 905°C)	137
Figura 6.18 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (fluidização, 5g de carbonizado, 5/21% O ₂ , 780 °C)	139

Figura 6.19 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (desfluidização, 5g de carbonizado, 5/21% O ₂ , 780 °C).....	140
Figura 6.20 - Ensaio 1 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 780°C).....	143
Figura 6.21 - Ensaio 2 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 780°C).....	143
Figura 6.22 - Ensaio 3 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 780°C).....	143
Figura 6.23 - Ensaio 4 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 780°C).....	143
Figura 6.24 - Ensaio 5 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 780°C).....	144
Figura 6.25 - Ensaio 6 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 780°C).....	144
Figura 6.26 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (fluidização, 5g de carbonizado, 5/21% O ₂ , 880 °C).....	146
Figura 6.27 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (desfluidização, 5g de carbonizado, 5/21% O ₂ , 880 °C).....	147
Figura 6.28 - Ensaio 1 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 880°C).....	149
Figura 6.29 - Ensaio 2 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 880°C).....	149
Figura 6.30 - Ensaio 3 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 880°C).....	149
Figura 6.31 - Ensaio 4 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 880°C).....	149
Figura 6.32 - Ensaio 5 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 880°C).....	150
Figura 6.33 - Ensaio 6 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O ₂ ; 880°C).....	150
Figura 6.34 - Análise SEM do aspeto geral de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - aresta)	152
Figura 6.35 - Análise SEM do aspeto geral de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - aresta, eletrões retrodifundidos)	153
Figura 6.36 - Análise SEM da partícula fraturada de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - superfície exterior).....	154
Figura 6.37 - Análise SEM da partícula fraturada de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - superfície exterior, pormenor fuligem).....	155
Figura 6.38 - Análise SEM da partícula fraturada de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - superfície exterior, eletrões retrodifundidos)	155
Figura 6.39 - Análise SEM da aresta de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada e fraturada (amostra H - superfície exterior).....	156
Figura 6.40 - Análise SEM da aresta de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada e fraturada (amostra H - superfície exterior).....	157
Figura 6.41 - Análise SEM do carbonizado parcialmente atacado e fraturado - pormenor da superfície externa (amostra H)	158
Figura 6.42 - Análise SEM do carbonizado parcialmente atacado e fraturado - pormenor da superfície externa (eletrões retrodifundidos, amostras H (Z1) e H (Z2))	158

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Taxa relativas de conversão de carbono em reações de gasificação (T= 800 °C; P= 0,1 atm). Fonte: Walker, P.L. (1959), <i>Apud</i> Yang (2003)	6
Tabela 3.1 – Especificações dos vários gases usados	48
Tabela 3.2 - Parâmetros de regressão das curvas de calibração dos rotâmetros na UCC1	55
Tabela 3.3 – Descrição geral das séries de ensaios de combustão.....	65
Tabela 3.4 - Alturas dos flutuadores (Div) nos rotâmetros para cada série de ensaios	66
Tabela 4.1 - Nomenclatura das amostras utilizadas para análise SEM/EDS	71
Tabela 4.2 – Número de partículas por unidade de massa de carbonizado	73
Tabela 4.3 - Análise próxima do carvão vegetal usado nos ensaios (média de 3 réplicas)	74
Tabela 4.4 - Análise elementar estimada do carbonizado.....	74
Tabela 4.5 - Caracterização das partículas de carbonizado	74
Tabela 4.6 - Análise por EDS do carbonizado (percentagem atómica da amostra G)	79
Tabela 4.7 – Análise química por XRF da cinza de carvão usado nos ensaios de combustão (amostra D)	80
Tabela 4.8 - Análise química (livre de oxigénio) da cinza de carvão vegetal (amostra D)	80
Tabela 4.9 - Análise elementar da cinza de carvão (amostra D).....	81
Tabela 4.10 - Análise por EDS da cinza de carvão (percentagem atómica das amostras D, F, F(1), F(2), F(3)	83
Tabela 4.11 - Caracterização das partículas de areia	84
Tabela 4.12 - Análise química por XRF da areia utilizada nos ensaios de combustão	85
Tabela 4.13 - Análise química (livre de oxigénio) da areia utilizada nos ensaios de combustão	85
Tabela 4.14 - Análise elementar da areia utilizada nos ensaios de combustão	86
Tabela 4.15 - Análise por EDS da areia (percentagem atómica da amostra A)	87
Tabela 4.16 - Análise XPS dos elementos presentes na areia (percentagem atómica da amostra A)	89
Tabela 5.1 - Análise química por XRF do leito de sílica usado nos ensaios de combustão	108
Tabela 5.2 - Análise química (livre de oxigénio) do leito usado nos ensaios de combustão	109
Tabela 5.3 - Análise elementar do leito de sílica usado após ensaios de combustão.....	109
Tabela 5.4 - Análise por EDS do leito aglomerado (percentagem atómica das amostras B e C) .	112
Tabela 5.5 - Análise XPS dos elementos presentes no leito aglomerado em LF (percentagem atómica, amostra B)	113
Tabela 5.6 - Análise por EDS no leito usado (percentagem atómica da amostra E).....	120
Tabela 5.7 - Análise XPS dos elementos presentes no leito aglomerado em LF (em percentagem atómica, amostra E)	120
Tabela 6.1 - Condições de ensaio e estimativa da massa de carbonizado elutriada (11% O ₂ e 880 °C).....	126

Tabela 6.2 - Condições de ensaio e estimativa da massa de carbonizado elutriada (11% O ₂ e 905 °C)	132
Tabela 6.3 - Condições de ensaio e estimativa da massa de carbonizado elutriada (5/21% O ₂ e 780 °C)	139
Tabela 6.4 - Condições de ensaio e estimativa da massa de carbonizado elutriada (5/21% O ₂ e 880 °C)	145
Tabela 6.5 - Análise por EDS de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada (percentagem atômica das amostras H (Z1) e H (Z2))	159

Lista de abreviaturas

CEMUP	- Centro de Materiais da Universidade do Porto
EDS	- "Energy Dispersive Spectroscopy" - Espectrometria de energia dispersiva de raios-X
LF	- Leito Fluidizado
LFB	- Leito Fluidizado Borbulhante
SEM	- "ScanningElectronMicroscopy" – Microscopia eletrónica de varrimento
RLFZ	- Reator laboratorial de leito fluidizado
XPS	- "X-Ray Photoelectron Spectroscopy" - Espectroscopia de foto-eletrões de raios-X
XRF	- "X-Ray Fluorescence Spectroscopy" - Fluorescência de raio-X

Símbolos e Compostos Químicos

Al	- Alumínio
Al ₂ O ₃	- Óxido de alumínio
Al ₂ (SO ₄) ₃	- Sulfato de Alumínio
BF ₄ ⁻	- Tetrafluoroborato
Ca	- Cálcio
CaO	- Óxido de Cálcio
CH ₄	- Metano
Cl	- Cloro
Cl ⁻	- Cloretos
CO	- Monóxido de Carbono
CO ₂	- Dióxido de Carbono
F ⁻	- Anião Fluoreto
Fe	- Ferro
Fe ₂ O ₃	- Óxido de Ferro
Fe ₂ (SO ₄) ₃	- Sulfato de Ferro
HC	- Hidrocarbonetos
HCl	- Ácido Clorídrico
HF	- Ácido Fluorídrico
H ₂	- Hidrogénio
H ₃ BO ₃	- Ácido Bórico
H ₂ O	- Água
K	- Potássio

K_2O	- Óxido de Potássio
Mg	- Magnésio
MgO	- Óxido de Magnésio
Na	- Sódio
NaCl	- Cloreto de Sódio
Na_2O	- Óxido de Sódio
Na_2SiO_3	- Silicato de Sódio
Na_2SiO_4	- Sulfato de Sódio
NO_x	- Óxidos de Azoto
N_2O	- Óxido nitroso
Ni	- Níquel
N_2	- Azoto
O_2	- Oxigénio
P	- Fósforo
P_2O_5	- Pentóxido de Fósforo
S	- Enxofre
Si	- Silício
SiO_2	- Dióxido de Silício
SO_2	- Dióxido de Enxofre
SO_x	- Óxidos de Enxofre
TiO_2	- Dióxido de Titânio
V	- Vanádio
V_5O_5	- Monóxido de Vanádio

Nomenclatura

a_0	- Parâmetro de regressão	$[L \cdot \text{min}^{-1}]$
a_1	- Parâmetro de regressão	$[L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{H}^{-1}]$
a_{ij}	- Área interfacial da fase i em contato com a fase j por unidade de volume do leito	$[\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}]$
A	- Área do reator perpendicular ao escoamento	$[\text{m}^2]$
A_0	- Área de distribuidor por orifício	$[\text{m}^2 \cdot \text{orifício}^{-1}]$
bs	- Componentes em base seca	$[-]$
$bssc$	- Componentes em base seca sem cinzas	$[-]$
btq	- Componentes em base tal e qual	$[-]$
C_{Ai}	- Concentração de A no gás da fase i	$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_{Aj}	- Concentração de A no gás da fase j	$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_b	- Concentração de A nas bolhas	$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_D	- Coeficiente de descarga	$[-]$
C_H	- Concentração de A à saída do leito	$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_j	- Concentração prevista pelo j-ésimo analisador	$[\text{ppm}]$
C_p	- Concentração de A no gás da fase emulsão	$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_0	- Concentração de A à entrada do leito	$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$
d_e	- Diâmetro de esfera com o mesmo volume da bolha	$[\text{m}]$
d_p	- Diâmetro da partícula de leito	$[\text{m}]$
d_{12}	- Diâmetro médio de Sauter das partículas do enchimento do leito	$[\text{m}]$
D_{AB}	- Difusividade molecular de A numa mistura gasosa B	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
D_{AZ}	- Difusividade equivalente de A na cinza	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
f	- Fração do diâmetro de partícula reativa não reagida	$[\text{m} \cdot \text{m}^{-1}]$
g	- Aceleração gravítica = 9,8	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-2}]$
G_m	- Caudal mássico da mistura gasosa à entrada do reator	$[\text{kg}_G \cdot \text{min}^{-1}]$
h	- Posição do flutuador na escala do rotâmetro	$[\text{Div}]$
H	- Altura do leito expandido	$[\text{m}]$
H_{mf}	- Altura do leito às condições mínimas de fluidização	$[\text{m}]$
K	- Constante global de reação química na fase emulsão	$[\text{m}_G^3 \cdot \text{m}_e^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_1	- Constante cinética de primeira ordem	$[\text{m}_G^3 \cdot \text{m}_r^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_1	- Constante cinética de reação heterogénea de primeira ordem baseada na concentração de A adjacente à superfície do sólido reativo	$[\text{m}_G^3 \cdot \text{kg}_c \cdot \text{s}^{-1}]$
k_{12}	- Coeficiente de transferência de massa local entre as fases bolha e emulsão	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_{ij}	- Coeficiente de transferência de massa local entre fases i e j	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$

k_m	- Coeficiente de transferência de massa médio entre as fases bolha e emulsão válido para todo o leito	$[m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
LOI	- Loss on ignition	[-]
m_C	- Massa de Carbono	[kg _c]
m_c	- Massa de carbonizado	[kg _c]
m_p	- Massa de partículas do leito	[kg _p]
M_G	- Massa molar de uma mistura gasosa	[kg.kmol ⁻¹]
M_i	- Massa molar do componente i (referente à mistura)	[kg _i .kmol _i ⁻¹]
M_j	- Massa molar do componente j (referente à mistura)	[kg _j .kmol _G ⁻¹]
M_s	- Massa molar do gás de referência	[kg.kmol ⁻¹]
M_r	- Massa molar da mistura gasosa que atravessa o rotâmetro	[kg.kmol ⁻¹]
n_C	- Caudal molar de Carbono	[kmol _C .min ⁻¹]
P	- Pressão absoluta	[Pa]
P_{atm}	- Pressão atmosférica	[Pa]
P_r	- Pressão absoluta do rotâmetro	[Pa]
P_R	- Pressão absoluta no reator	[Pa]
P_s	- Pressão no contador húmido às condições de referência	[Pa]
$-r_A$	- Velocidade de desaparecimento de A por reação química heterogénea	[kmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹]
R^*	- Constante dos gases perfeitos (= 8314 J.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)	[J.kmol ⁻¹ .K ⁻¹]
$(-R_A)_i$	- Velocidade de desaparecimento local de A na fase i	[kmol.m ⁻³ .s ⁻¹]
Re	- Número de Reynolds em torno de uma partícula	[-]
T	- Temperatura absoluta	[K]
T_r	- Temperatura do rotâmetro	[K]
T_R	- Temperatura do reator	[K]
T_{ref}	- Temperatura do termopar de referência (do circuito de junção fria)	[K]
T_s	- Temperatura do contador húmido às condições de referência	[K]
t	- Tempo	[min]
u	- Velocidade do gás	[m.s ⁻¹]
u_a	- Velocidade ascensional das bolhas em relação à parede	[m.s ⁻¹]
u_{mf}	- Velocidade mínima de fluidização	[m.s ⁻¹]
u_t	- Velocidade terminal de uma partícula	[m.s ⁻¹]
V	- Resposta de um sensor	[Volts]
v_r	- Caudal volumétrico definido nas condições do rotâmetro	[L.min ⁻¹]
v_R	- Caudal volumétrico nas condições do reator	[L.min ⁻¹]
v_s	- Caudal volumétrico definido nas condições de referência	[L PTN.min ⁻¹]
V _j	- Resposta em voltagem de um sensor	[volts]
w_i	- Massa instantânea das partículas reativas não convertidas por unidade de volume de sólidos totais presentes na fase i do leito	[kg.m ⁻³]
w_{zc}	- Teor de cinza do carvão vegetal	[kg _{cinza} .kg _{carvão} ⁻¹]

y_i	- Fração molar do componente i à entrada (referido à mistura)	$[\text{kmol}_i.\text{kmol}_G^{-1}]$
y'_j	- Fração molar do componente j à saída (referido à mistura)	$[\text{kmol}_j.\text{kmol}_G^{-1}]$
Y'_i	- Razão molar do componente i à entrada (referido à mistura)	$[\text{kmol}_i.\text{kmol}_G^{-1}]$
Y'_j	- Razão molar do componente j à saída (referido à mistura)	$[\text{kmol}_j.\text{kmol}_G^{-1}]$
X	- Número de renovações de bolha (gás no interior da bolha é trocado com a fase de emulsão durante a ascensão da bolha no leito)	$[-]$
x_v	- Fração de voláteis no carvão vegetal	$[\text{kg}_c.\text{kg}_{\text{carvão}}^{-1}]$
x_{zdp}	- Rácio de cinza acumulada no leito	$[\text{kg}_z.\text{kg}_p^{-1}]$
z	- Coordenada axial num reator	$[\text{m}]$

Símbolos Gregos

α_i	- Fração volumétrica de sólidos na fase i	$[\text{m}^3.\text{m}^{-3}]$
β	- Fração do caudal total que atravessa o leito na fase bolha	$[\text{m}_b^3.\text{m}_G^{-3}]$
η	- Fator de eficiência	$[-]$
ε	- Fração total de vazios de um leito	$[-]$
ε_b	- Fração de volume do reator ocupado pelas bolhas	$[\text{m}_b^3.\text{m}_r^{-3}]$
ε_{mf}	- Fração de vazios do leito nas condições de mínima fluidização	$[\text{m}_G^3.\text{m}_e^{-3}]$
μ	- Viscosidade dinâmica de um gás	$[\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
μ_G	- Viscosidade dinâmica de uma mistura gasosa	$[\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
ρ_c	- Densidade aparente das partículas de carvão	$[\text{kg}.\text{m}^{-3}]$
ρ_g	- Densidade da mistura gasosa	$[\text{kg}.\text{m}^{-3}]$
ρ_p	- Densidade das partículas sólidas do leito	$[\text{kg}.\text{m}^{-3}]$
ϕ_b	- Esfericidade das bolhas	$[-]$
ϕ_c	- Esfericidade das partículas de carvão	$[-]$
ϕ_p	- Esfericidade das partículas do leito	$[-]$
Ψ_i	- Fração de volume do reator ocupado pela fase i	$[\text{m}_i^3.\text{m}_r^{-3}]$
χ_b	- Porosidade das partículas do leito	$[\text{m}_G^3.\text{m}_r^{-3}]$
χ_c	- Porosidade das partículas de carvão	$[\text{m}_G^3.\text{m}_c^{-3}]$
ΔT	- Variação da temperatura	$[\text{K}]$

Subscritos

b	- Referente a bolha
C	- Referente a carbono

- c - Referente a carbonizado
- e - Referente a emulsão
- G - Referente a mistura gasosa
- i - Referente ao iésimo componente de uma mistura gasosa de entrada
- in - Referente à mistura de entrada do reator
- M - Referente a uma mistura de gases
- out - Referente à mistura de saída do reator
- p - Referente a leito
- r - Referente a reator
- z - Referente a cinza

1 INTRODUÇÃO

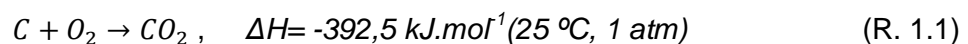
A sociedade contemporânea confronta-se com uma situação limite, na qual o crescimento da população, o consumismo, as alterações das condições climáticas, a degradação ambiental e as novas desigualdades sociais são cada vez mais notórias e resultam do facto de vivermos num planeta limitado em termos de recursos e de espaço.

Os processos naturais têm vindo a ser alterados pela atividade constante do Homem, originando situações preocupantes como, poluição atmosférica e da água, degradação dos recursos naturais renováveis e não renováveis, contaminação dos solos, degradação da biodiversidade, etc (Matos, 1995).

1.1 CONVERSÃO DE COMBUSTÍVEIS

Os recursos energéticos existentes na natureza têm sido tratados como recursos praticamente inesgotáveis. Isto é evidente no caso do carvão, cujas reservas são finitas, e em consequência têm apresentado custos de extração e utilização cada vez menos atrativos perdendo a viabilidade de utilização como combustível em certas partes do globo (André, 2007).

A reação principal de utilização de carvão como combustível para produção de calor é dada por:



A combustão do carvão dá-se em três fases: (1) a primeira corresponde à libertação de humidade natural (até $\sim 350^\circ\text{C}$), (2) a segunda corresponde à libertação de compostos voláteis, como gases e condensáveis, ricos em hidrogénio e oxigénio (até $\sim 650^\circ\text{C}$) e (3) a terceira corresponde à gasificação do derivado sólido de carvão desvolatilizado (acima de 550°C) (Matos, 1995).

O interesse do carvão deriva da sua capacidade como combustível e das suas reservas abundantes. O carvão mineral tem a sua origem na biomassa e define-se como um conjunto de materiais sólidos ricos em carbono orgânico que ocorrem na natureza (podendo ser preparado artificialmente) mas que podem diferir significativamente entre si em termos físico-químicos. O carvão que ocorre na natureza é uma rocha sedimentar

originada a partir da incarbonização de materiais celulósicos, através de uma perda sucessiva de voláteis (H e O) e enriquecimento em carbono, dependendo dos fatores tempo, temperatura e pressão. O carvão mineral pode ser utilizado como reagente na produção de derivados do carvão (alcatrões, gases, produtos químicos, ...), como recurso energético principalmente como fonte de energia térmica já que reage exotermicamente com o oxigénio (Matos, 1995).

O uso do carvão dá origem a impactos ambientais importantes, libertação de partículas de carbono, cinzas volantes e escórias, poluentes gasosos (óxidos de enxofre e de azoto durante a sua combustão) (Matos, 1995; Tarelho, 2001).

A natureza limitada dos recursos energéticos fósseis e as emissões de gases com efeito de estufa de origem fóssil a que se vem atribuindo impacto climático, justificam a necessidade de aproveitar de uma forma mais extensa os recursos de biomassa e de resíduos que estão disponíveis.

A crescente procura de energia e a poluição com origem nas fontes de combustível fóssil existentes, evidenciam a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias que possam oferecer uma conversão energética com eficiências elevadas e baixos impactos ambientais associados (Vamvuka *et al.*, 2008).

As restrições ambientais influenciam a competição entre combustíveis, isto é, a forma como, por exemplo, o carvão compete com o petróleo e/ou o gás natural, em especial no sector da produção de energia elétrica (Tarelho, 2001).

1.1.1 IMPACTOS DA CONVERSÃO ENERGÉTICA

Uma das atividades que maior impacto tem sobre o meio ambiente é a conversão de energia, maioritariamente conversão de recursos energéticos fósseis, de natureza não renovável e com potencial finito (Matos, 1995). As principais fontes de recursos energéticos não renováveis incluem: carvão, petróleo bruto e o gás natural. A energia é um bem utilizado em diversas atividades tecnológicas, podendo ter como fonte recursos energéticos não renováveis ou renováveis. Os recursos renováveis têm vindo a crescer em termos da sua utilização, numa tentativa de reduzir as emissões de dióxido de carbono de origem fóssil, no âmbito do cumprimento das metas comunitárias resultantes do Protocolo de Kyoto, com o intuito de assegurar um desenvolvimento sustentável, podendo assim garantir as necessidades das pessoas, minimizando o impacto no ambiente.

1.1.2 CONVERTIBILIDADE DE COMBUSTÍVEIS

Ao contrário dos combustíveis gasosos e líquidos para os quais existe um diversificado número de sistemas de conversão energética com as mais diferentes escalas, os combustíveis sólidos apresentam um reduzido número de alternativas de conversão energética direta, privilegiando sistemas de grande capacidade, essencialmente vocacionados para a produção de energia térmica. Contudo esta convertibilidade pode ser melhorada uma vez que existem processos termoquímicos capazes de transformar estes combustíveis sólidos em combustíveis líquidos ou gasosos. Durante o aquecimento de combustíveis sólidos podem ocorrer processos de conversão termoquímica: secagem, pirólise, gasificação e combustão. Estes processos ocorrem a elevadas temperaturas e convertem um combustível sólido em produtos em estado gasoso, líquido ou sólido.

- SECAGEM: Fase inicial em que se liberta o vapor de água existente à superfície e nos poros intersticiais do combustível;
- PIRÓLISE (ou desvolatilização): Degradação térmica na ausência de uma fonte externa de oxigénio onde se verifica uma complexa transformação da estrutura sólida do combustível, que leva, habitualmente, à formação de três frações: gases leves, alcatrões e o carbonizado. Os gases libertados são normalmente H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ e hidrocarbonetos. Os alcatrões são constituídos por moléculas orgânicas pesadas que são libertadas como gases (Coelho e Costa, 2007). O carbonizado, fração sólida que fica, é constituído fundamentalmente por C e matéria mineral. A quantidade de produtos formados e as suas propriedades são afetadas pela temperatura, pressão, poder calorífico e tempo de reação. O processo de desvolatilização dos carvões traduz-se por um empobrecimento generalizado em oxigénio (Matos, 1995);
- GASIFICAÇÃO: Degradação térmica do sólido na presença de um agente de gasificação (que pode ser ar, oxigénio, vapor de água ou dióxido de carbono) onde ocorrem as principais reações heterogéneas entre o combustível sólido (ou carbonizado) e as espécies gasosas da atmosfera envolvente. A gasificação é otimizada para a produção máxima de gases, que incluem CO, CO₂, H₂O, H₂ e CH₄ e outros hidrocarbonetos. A partir da síntese, o combustível gasoso pode ser convertido em combustíveis secundários destinados ao mercado (Loo e Koppejan, 2008, *Apud* Teixeira, 2010);
- COMBUSTÃO: Nos processos de combustão é habitual a alimentação com oxigénio em proporção adequada para a conversão completa do combustível. Na

fase gasosa ocorrem ainda inúmeras reações homogêneas entre as espécies, havendo uma redução do teor das espécies mais reativas ou termodinâmicas mais instáveis. Numa combustão completa originam-se gases simples, CO₂ e H₂O, cinzas e há libertação de energia. Os gases de combustão podem ser usados para propósitos de aquecimento, de forma direta, em unidades de pequenas dimensões, para aquecimento de água, produção de vapor, ou para fornecer energia a outros processos termoquímicos, para geração de eletricidade ou como fonte de calor (Loo e Koppejan, 2008, *Apud* Teixeira, 2010).

1.1.3 CONVERSÃO DE BIOMASSA

Desde os tempos pré-históricos que o Homem tem usado a biomassa (lenha) como fonte de energia essencial para a sua subsistência. Ao contrário, a utilização de combustíveis fósseis para produção de energia é bem mais recente, pois terá sido reportada aos europeus por Marco Polo quando regressou das suas viagens através da China.

A Diretiva nº 2001/77/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro, relativa à promoção da eletricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno, definiu "biomassa", na alínea b) do seu artigo 2º, como "a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos".

Comparando a biomassa com qualquer combustível fóssil, encontra-se um aspeto comum que passa pelas suas origens, ou seja, todos foram matéria viva (Coelho e Costa, 2007). A biomassa é a maior fonte, a nível mundial, de alimento e forragens para animais e fibras, que pode também ser convertida em formas úteis de energia. A biomassa é assim uma fonte de energia renovável que pode ser convertida em calor através de um variado número de processos mas também em combustíveis gasosos, líquidos e sólidos.

Face à poluição gerada pela conversão do carvão, e em especial devido às perspectivas de limitação de emissão de CO₂, terão que ser desenvolvidas tecnologias limpas destinados à combustão de biomassa em centrais térmicas, que apresentem uma elevada eficiência termodinâmica (Beér, 2000).

A gasificação de combustíveis sólidos em leito fluidizado é um processo adequado para a produção de energia limpa (Fryda, 2008) e de compostos para a indústria de síntese. .

A incineração de resíduos sólidos com recuperação de energia é um processo de conversão que apresenta algumas vantagens em relação a processos alternativos de gestão tais como uma acentuada redução no volume de resíduos, e a estabilidade dos resíduos sólidos produzidos pelo processo (Chou *et al.*, 2012).

Todas as atividades humanas conduzem à produção de diversos tipos de resíduos, em quantidades e com composição variável. Como já é do conhecimento público, as instabilidades políticas e económicas traduzem-se num aumento dos preços da energia e combustíveis, o que significa que é necessário optar por mecanismos diferentes que forneçam soluções económica e ambientalmente viáveis (Malte Bartels *et al.*, 2008). A biomassa tem um potencial interessante a nível mundial para atender a esta procura, pois trata-se de uma fonte de energia renovável e com um reduzido contributo da concentração de CO₂ da atmosfera (Malte Bartels *et al.*, 2008). Em Portugal alguns dos resíduos de biomassa produzidos já vão sendo aproveitados, o que permite reduzir o quantitativo de resíduos disponível para gerir e aproveitar.

Uma tecnologia apropriada à conversão termoquímica deste material orgânico é a gasificação, no entanto, a gasificação de biomassa sofre de alguns problemas técnicos que condicionam a operação (Fryda *et al.*, 2008).

Contudo a conversão termoquímica da biomassa apresenta alguns problemas associados aos constituintes inorgânicos (Vamvuka *et al.*, 2008).

1.2 GASIFICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Os processos termoquímicos convencionais recorrendo a combustíveis sólidos envolvem essencialmente a sua combustão completa, para aproveitamento do seu conteúdo energético, ou a conversão parcial para uso posterior (Fryda *et al.*, 2008; Souza-Santos, 2004, *Apud* André, 2007). Nestes processos parte-se de um combustível sólido que por ação da temperatura e, eventualmente na presença de uma ou mais espécies gasosas, sofre diversas transformações físico-químicas, tendo como produtos possíveis: um resíduo sólido carbonizado, uma mistura complexa de gases (contendo entre outros CO₂, H₂O, CO, H₂ e HC's) e em alguns casos uma fração líquida (Fryda *et al.*, 2008; Matos, 1995; Souza-Santos, 2004, *Apud* André, 2007). A este conjunto de reações e fenómenos em que se produzem espécies gasosas a partir de combustíveis sólidos designa-se por gasificação (Souza-Santos, 2004, *Apud* André, 2007).

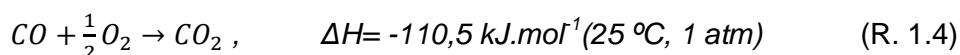
Durante um processo de gasificação ocorrem centenas de reações envolvendo diferentes espécies. Na prática, não se conseguem conhecer todas as reações nem as espécies envolvidas dada a complexidade dos mecanismos das reações. Contudo pode ser útil identificar as espécies mais importantes sob o ponto de vista quer da velocidade das reações quer do balanço mássico (Matos, 1995).

O comportamento de um sólido reativo poderá ser compreendido se se possuir uma descrição completa da sua estrutura e textura. A estrutura diz respeito à natureza, distribuição de átomos e estruturas funcionais à superfície do sólido, a textura representa a geometria detalhada da superfície externa (forma e dimensão) e interna (porosidade e distribuição de tamanhos de poros) (Matos, 1995).

No processo de gasificação do carvão, para além da reação de combustão, podem ocorrer as seguintes reações químicas (Probstein e Hicks, 1982):



Contudo outras reações que envolvem produtos de gasificação são importantes



A velocidade relativa de cada reação de gasificação é dada pela Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Taxa relativas de conversão de carbono em reações de gasificação (T= 800 °C; P= 0,1 atm).

Fonte: Walker, P.L. (1959), *Apud* Yang (2003)

Reação	Taxa relativa de conversão
R. 1.1	1x10 ⁵
R. 1.5	3
R. 1.4	1

No presente trabalho estudou-se o processo de combustão de uma partícula de carvão já sem matéria volátil (partícula pirolisada) por meio de um reator de leito fluidizado, generalizada na reação (R. 1.1).

1.2.1 COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Nos processos de gasificação, o comportamento reativo dos vários materiais está relacionado com as suas propriedades físico-químicas, que por conseguinte são dependentes da origem desses materiais.

As diferenças que se observam entre os vários carvões têm origem nos materiais precursores, nomeadamente devido à presença de outros elementos químicos para além do carbono (H, O, N, S, cinzas) e aos processos de incarbonização, justificando que, sempre que possível, a sua caracterização deva ser efetuada caso a caso (Matos, 1995).

Existem quatro grandes grupos de carvão mineral: antracite, carvão betuminoso, lenhite e turfas. Estes diferem entre si no conteúdo em cinzas e no processo de formação. Os principais carvões artificiais incluem: carvão vegetal, carvão ativado, coque metalúrgico, grafite, etc.

O carvão apresenta propriedades químicas e termofísicas que variam de caso para caso e que se relacionam com as respetivas estruturas e texturas. É uma rocha com estrutura muito complexa que depende da origem e de todo o processo de incarbonização.

O aperfeiçoamento das tecnologias de conversão do carvão fornece formas cada vez mais eficientes de reduzir as emissões. As restrições ambientais à sua utilização para produção de energia abrem ainda um novo caminho ao desenvolvimento de processos de conversão de carvão em combustíveis gasosos ou líquidos mais limpos.

Na realidade a gasificação de carvão é um processo utilizado há mais de 200 anos. Durante a segunda guerra mundial e devido ao interesse da Alemanha na produção de combustíveis para uso militar a partir de carvão, a gasificação de carvão sofreu um grande desenvolvimento. Posteriormente com a redução do preço do barril do petróleo e com a garantia do seu fornecimento pelo menos até início do século XXI, fecharam-se a maioria das instalações industriais de gasificação de carvão (Tarelho, 2001). Nos últimos anos a gasificação de carvão tem tido um interesse renovado devido às sucessivas crises energéticas.

As reações de gasificação respeitam a reações em fase gasosa homogénea e reações heterogéneas gás-sólido envolvendo o carbonizado. Trata-se de reações que ocorrem a alta temperatura, que são antecidas durante o período de aquecimento até às temperaturas de operação, de processos de secagem e desvolatilização que ocorrem libertando vapor de água, CO₂, CO, e compostos orgânicos (voláteis).

1.2.2 REAÇÕES HOMOGÉNEAS

As principais reações homogéneas que envolvem a gasificação do carbonizado incluem as reações R.1.4, R.1.5 e R.1.6, que ocorrem em fase gasosa.

O termo $(-r_A)_i > 0$ diz respeito ao desaparecimento do reagente A e $(r_A)_i > 0$ diz respeito ao aparecimento local do produto A na fase i por reação química (em fase gasosa homogénea - fase bolha, emulsão, camada limite das partículas e nos poros das partículas).

A expressão da velocidade de reação química de desaparecimento de A em fase homogénea é considerada de primeira ordem e a equação cinética é dada por:

$$(-r_A)_i = k_1 C_{Ai} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

onde k_1 é a constante cinética de primeira ordem definida com base na concentração do gás na fase i , com o termo $(-r_A)_i$ referido à unidade de volume de mistura gasosa da fase i .

Também é possível avaliar a velocidade de uma reação química a partir da taxa de aparecimento dos produtos de reação, isto é, para uma reação homogénea com estequiometria dada por $A \rightarrow B$, tem-se:

$$(-r_A)_i = k_1 C_{Ai} = (r_B)_i = k_1 (C_{A0i} - C_{B0i} + C_{Bi}) \quad (\text{Eq. 1.2})$$

onde as abundâncias iniciais do reagente e do produto na fase i são dadas por C_{A0i} e C_{B0i} , respetivamente. No trabalho experimental apresentado neste trabalho considera-se que as reações que ocorrem no reator são homogéneas.

1.2.3 REAÇÕES HETEROGÉNEAS

As reações heterogéneas envolvem reações entre espécies químicas de diferentes estados físicos, como por exemplo, reações gás – sólido, tais como as referidas em R.1.1, R. 1.2 e R. 1.3.

Na gasificação do sólido carbonáceo coexistem várias fases sólidas para além do carbonizado tais como SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , CaSO_4 , e outras, que interagem por via catalítica e heterogénea com a fase gasosa. O estudo das reações heterogéneas em que se encontram envolvidos, e a determinação dos parâmetros cinéticos é particularmente difícil dada a complexidade físico-química das reações em geral e da natureza complexa

dos comportamentos dos combustíveis sólidos, nomeadamente a sua gasificação (Matos, 1995). Tal complexidade físico-química torna mais difícil avaliar os parâmetros cinéticos do processo de combustão em leito fluidizado.

Os reatores de leito fluidizado são dos mais difíceis de modelizar em termos do modelo de mistura, mas têm vantagens significativas em termos de homogeneidade de temperaturas e operacionalidade.

1.2.4 ESTEQUIOMETRIA E TERMODINÂMICA

A estequiometria e a análise da distribuição dos produtos de reação são ferramentas importantes no que respeita ao estabelecimento dos mecanismos de reação. A termodinâmica permite prever a composição em equilíbrio de um conjunto de espécies químicas (compostos, radicais e iões), pelo que é necessário conhecer-se, para além da temperatura, pressão e composição elementar da mistura, a entropia absoluta e a entalpia de formação à temperatura de operação de cada espécie considerada (Matos, 1995).

Os estudos de equilíbrio químico têm grande importância uma vez que permitem prever as espécies que são mais ou menos estáveis a uma dada temperatura e pressão, e assim concluir para que estado o sistema evolui. Esta ferramenta de análise tem vindo a ser utilizada em ambientes de trabalho que envolvem reações homogéneas, mas a sua utilização em ambientes heterogéneos é menor dada a ausência de informação termodinâmica sobre os complexos de superfície e fases não cristalinas (Matos, 1995). Os estudos de equilíbrio químico necessitam apenas de informação respeitante ao valor das propriedades termodinâmicas (entropia e entalpia) relativas a cada espécie, a uma dada temperatura e pressão, dada uma carta abundância de cada elemento químico presente. É necessário também conhecer a massa molecular, forma molecular e estado físico (Matos, 1995). Não é garantido que espécies presentes na mistura se encontrem permanentemente em equilíbrio.

As propriedades mais relevantes do ponto de vista de modelização de um leito fluidizado são as que se relacionam com os aspetos hidrodinâmicos e de entre elas destacam-se a temperatura, a pressão, a massa volúmica e a viscosidade.

1.2.5 CINÉTICA E MECANISMOS

Os mecanismos de reação catalítica e heterogénea são muito complicados devido à interação das diferentes fases. O mecanismo global das reações gás – sólido pode ser subdividido em diferentes passos (Coelho e Costa, 2007):

- Transporte das moléculas de reagentes para a superfície por convecção e/ou difusão;
- Adsorção das moléculas de reagente na superfície;
- Reações elementares envolvendo várias combinações de moléculas adsorvidas;
- Dessorção das moléculas de produtos da superfície;
- Transporte das moléculas de produtos para longe da superfície por convecção e/ou difusão.

A velocidade a que evolui uma dada reação heterogénea é condicionada pela velocidade que é imposta pelo mecanismo reacional (química das reações) e pelos processos físicos associados ao transporte dos reagentes até à superfície do sólido e transporte de produtos no sentido inverso. A química das reações heterogéneas está relacionada com os fenómenos de adsorção química dos reagentes gasosos sobre locais ativos sólidos que formam os complexos de superfície (Matos, 1995).

Os processos físicos de transporte que podem limitar a velocidade de reação química estão relacionados com (Matos, 1995):

- Fluxos difusivos dentro dos poros das partículas;
- Fluxos difusivos através da camada limite das partículas;
- Modelo de mistura dentro do reator.

Os estudos de cinética química são condicionados pelo acesso à informação sobre o decorrer da reação em condições de controlo de temperatura, caudal e concentração dos reagentes. A análise das misturas gasosas está dependente do número de espécies possíveis de analisar com as tecnologias disponíveis com as limitações dos aparelhos (Matos, 1995).

As reações de gaseificação do carvão são heterogéneas, assim como as reações resultantes da catálise de reações homogéneas pelos sólidos. Em processos de leito fluidizado a ocorrência de reações homogéneas é quase nula quando comparadas com as reações heterogéneas (Matos, 1995).

É necessário verificar a temperatura e conhecer a velocidade a que progride a reação. A velocidade de reação de aparecimento/desaparecimento de uma dada substância é condicionada pela abundância de reagentes e/ou produtos caso a reação seja reversível, pela ordem de reação e pela constante de velocidade de reação que depende da temperatura (Lei de Arrhenius) (Matos, 1995). A ordem de reação diz respeito aos compostos que compõem a maioria do balanço mássico.

A comparação de resultados cinéticos entre diferentes autores é difícil dada a heterogeneidade das reações e usarem-se diversos tipos de sólidos para os estudos e a falta de rigor nas especificações também dificulta a comparação (Matos, 1995).

Os modelos cinéticos que envolvem reações heterogêneas são mais difíceis de elaborar devido ao grande número de parâmetros envolvidos e pela heterogeneidade das propriedades dos materiais sólidos.

1.2.6 TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR

Para que haja uma conversão apreciável é necessário que a velocidade de transferência de massa de reagentes para a zona de reação seja grande e que a velocidade de remoção dos produtos também o seja (Matos, 1995).

Para reações que envolvem reações heterogêneas e catalíticas com carvão, e cujo sistema reacional é o leito fluidizado, os mecanismos que influenciam a velocidade de transferência de massa desde a entrada no reator até à superfície de cada partícula de carvão devem incluir (Matos, 1995):

- A difusão dentro dos poros das partículas;
- A difusão através da camada gasosa que envolve a partículas;
- A transferência de massa para o leito, assim como das bolhas para a emulsão.

A velocidade de reação química heterogênea é influenciada pela transferência de massa na camada limite e poros das partículas e também pelo escoamento ao longo do reator. Para os estudos de transferência de massa importa a quantificação da viscosidade dinâmica, a difusividade molecular, a difusividade efetiva que também depende das características das partículas (diâmetro, porosidade, densidade, etc.) e das características do enchimento do reator (diâmetro das partículas de leito) e das condições de escoamento no reator durante o processo de fluidização (regime hidrodinâmico, velocidade do gás, caudais, etc.). A transferência de calor é necessária quando há

necessidade de modelizar fenómenos transientes como os que estão envolvidos na combustão não-isotérmica de partículas de carvão (Matos, 1995).

1.3 COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

A combustão representa a tecnologia mais utilizada na produção de calor, podendo ainda estar associada diretamente à produção de energia elétrica através da utilização de caldeiras e turbinas de gás, a que estão associadas elevadas taxas de eficiência energética. A biomassa é o quarto recurso energético mais utilizado nos processos de combustão e fornece aproximadamente 14% das necessidades energéticas mundiais, à escala doméstica e industrial, chegando mesmo a ser a mais importante fonte de energia em países em desenvolvimento, onde fornece cerca de 35% do total de energia produzida (Demirbas, 2004).

A reação heterogénea com o oxigénio pode ser controlada química ou fisicamente (cinética química e difusão, respetivamente) sendo a reação mais lenta que a volatilização. Consideram 3 zonas de temperatura que determinam os fatores que controlam a oxidação do resíduo carbonoso (Coelho e Costa, 2007):

Zona 1 – Zona de temperaturas relativamente baixas onde a combustão é controlada quimicamente;

Zona 2 – Com o aumento da temperatura da partícula, a reação torna-se mais rápida. Reação controlada pela cinética química e difusão de oxigénio no interior dos poros;

Zona 3 – Zona de temperatura elevada onde a reação à superfície da partícula se torna intensa e todo o oxigénio é consumido. Reação controlada pela transferência de moléculas de oxigénio em torno da superfície da partícula.

Os processos convencionais de combustão de carvão caracterizam-se por apresentar reduzidos desempenhos ambientais e energéticos. Neste âmbito a tecnologia de combustão de carvão em leito fluidizado (LF) apresenta especial interesse em diversas aplicações industriais.

Um leito fluidizado trata-se de um reator químico que apresenta um leito de partículas inertes, e/ou catalisadoras, e partículas sólidas reativas, dotadas de mobilidade pela ação de arraste do gás que é forçado a atravessá-las verticalmente de baixo para cima. Estas circunstâncias promovem um contacto intenso entre o gás e as partículas sólidas

ocasionando elevadas transferências de calor e massa entre os gases e as partículas presentes. Neste âmbito a tecnologia de leito fluidizado aplicada aos processos de conversão de energia apresenta um modo de contacto gás-sólido único que lhe confere grande versatilidade e estabilidade processual (Matos, 1995).

Num reator de leito fluidizado o enchimento é móvel no sentido em que as partículas descrevem trajetórias mais ou menos erráticas, pelo que a temperatura é muito uniforme em todo o leito (Matos, 1995).

Contudo o uso continuado do leito provoca a acumulação de cinzas associadas à conversão dos combustíveis dando origem em determinadas situações a aglomerações que dificultam a fluidização em vários aspetos. Na prática industrial, para evitar estes problemas, recorre-se à substituição frequente do leito, o que dá origem a quantidades significativas de resíduos e ao consumo de matérias-primas (Matos, 1995).

Os reatores de leito fluidizado têm sido extensivamente aplicados no tratamento de resíduos urbanos, na combustão de biocombustível, na gasificação, e em processos de pirólise, entre outros, uma vez que este tipo de reator oferece vantagens no que diz respeito à mistura de sólidos, transferência de calor e áreas de contacto de grande superfície (Lin *et al.*, 2012).

As propriedades do leito com evidência para os estudos em causa, incluem: a densidade, a composição química, a forma e tamanho das partículas, a fração de vazios interparticulares (porosidade do enchimento ou fluidizado), a capacidade calorífica e a condutibilidade térmica (Matos, 1995).

A grande área de superfície de contacto, eficiente transferência de calor, e boas características de mistura de sólidos nos reatores de leito fluidizado (Tardos e Pfeffer, 1995) permitiram a sua ampla utilização para a incineração, a gaseificação da biomassa, reações de catálise, etc (Lin *et al.*, 2009). No entanto existem consequências na utilização deste método.

1.3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

A tecnologia de leitos fluidizados apresenta várias e importantes vantagens, as quais explicam o rápido e crescente interesse gerais, nomeadamente:

- flexibilidade no que diz respeito ao tipo de combustível, permitindo a utilização de uma gama muito variada de matéria-prima a gasificar;

- facilidade de controlo de resíduos;
- menor emissão de produtos poluentes;
- elevada capacidade volumétrica;
- reduzida formação de escória de cinzas, quando a temperatura de operação é relativamente baixa (800-900 °C) e inferior à temperatura de fusão da maior parte dos tipos de cinzas existentes nos combustíveis sólidos.

Utiliza-se normalmente como leito, um material inerte resistente a altas temperaturas, por exemplo, a areia de sílica, beneficiando a capacidade de retenção térmica. No entanto é necessário renovar regularmente o material do leito devido à alteração gradual da sua composição e características por acumulação do carbonizado formado a partir do combustível, constituído essencialmente por carbono e matéria mineral.

Em leito fluidizado, as condições de transferência de calor favorecem a manutenção da temperatura das partículas (Matos, 1995). As partículas de carvão estão sujeitas a variações de temperatura, escoamento e deposição de produtos sólidos de reação. A distribuição do caudal e transferência de massa entre fases é mais complicada, o que leva alguns autores a concluir que o processo em leito fluidizado não seja o mais indicado para estabelecer uma equação cinética (Matos, 1995).

A modelização de um reator de leito fluidizado apresenta reações homogéneas e heterogéneas. À velocidade mínima a que ocorre este fenómeno chama-se velocidade mínima de fluidização.

Neste processo podem ser adicionados adsorventes ao leito com o objetivo de eliminar as substâncias nocivas, tais como, metais pesados e enxofres, diminuindo a libertação de poluentes. A adição de adsorventes tem sido usada em diversas áreas como incineração, pirólise, reações catalíticas e combustão de biomassa.

O material do leito fluidizado garante uma boa mistura do combustível utilizado assim como um bom envolvimento da temperatura. A distribuição homogénea da temperatura é uma das vantagens nos reatores que operam com leitos fluidizados, e estes podem ser aplicados a uma ampla variedade de combustíveis (Malte Bartels, 2008), sendo que o carvão tem sido o combustível usado mais frequentemente, mas tanto a biomassa como os resíduos o podem substituir. Os reatores de leito fluidizado têm sido aplicados amplamente para eliminação de resíduos urbanos e industriais sólidos, no entanto, os resíduos eliminados por processos de incineração podem tornar-se mais complexos por conterem substâncias adesivas como metais alcalinos e alcalino-terrosos (Lin *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2010). Estas substâncias adesivas formam-se durante o processo e vão

acumulando-se causando aglomeração que acaba por afetar as condições de funcionamento do leito (Lin *et al.*, 2011).

O principal problema em operações de leitos fluidizados é a geração de aglomerados que posteriormente levam à desfluidização total do sistema.

1.3.2 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA TECNOLOGIA DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

As tecnologias convencionais de queima de carvão incluem a combustão em grelha (para partículas de tamanho elevado), combustão em suspensão (para partículas de pequenas dimensões). Mais recentemente tem sido aplicada a combustão em leitos fluidizados (LF pressurizado e LF circulante).

O processo de combustão por leito fluidizado apresenta algumas vantagens em relação aos restantes processos (Matos, 1995):

- Permite a utilização de combustíveis de má qualidade, com elevado teor de cinzas e baixo teor em voláteis;
- Opera com a presença de adsorventes sólidos, como CaO ou MgO, destinados a controlar as emissões de SO₂;
- Funciona a temperaturas entre 800-950°C que permitem reduzir as concentrações de NO_x-térmico e reduzem também a possibilidade de fusão e colmatação do sistema por cinzas;
- Possibilidade de redução das emissões de óxidos de azoto pelo contacto com o enchimento adsorvente ou até o uso do próprio carvão;
- Incinerador com boas características de tempo, temperatura e turbulência (3T's).

Como todos os processos, utilizar reatores em leito fluidizado também acarreta algumas desvantagens (Matos, 1995):

- Exige uma potência de ventilação apreciável para vencer as perdas de carga do distribuidor e do leito;
- Apresenta uma pequena margem de controlo na produção de vapor;
- Está sujeito a erosão e corrosão nos permutadores que estão mergulhados no leito;

- Requer um eficiente sistema de despoejamento, pois os gases de combustão transportam quantidades importantes de partículas finas;
- Emitem níveis de N_2O superiores aos verificados em outros sistemas de combustão de carvão.

Um dos gases poluentes que é formado durante o processo de combustão de carvão são os NO_x . As medidas de mitigação passam pela implementação de modificações do desenho do equipamento de combustão e pela adoção de condições operatórias que passam pela limitação da temperatura e/ou redução do excesso de ar (permitido a presença de quantidades significativas de espécies redutoras), admissão de ar por estágios. Nas fontes fixas, o tratamento dos efluentes para remoção de gases ácidos é feito por lavagem húmida, adsorção seca com adsorventes alcalinos ou por redução catalítica ou não catalítica (Matos, 1995).

Um sistema de combustão de carvão em leito fluidizado apresenta situações que dificultam a previsão das emissões de poluentes, tais como (Matos, 1995):

- variações estruturais de um mesmo carvão;
- Conteúdo inicial em humidade do carvão;
- Conteúdo em voláteis do carvão;
- Adição de ar por estágios e recirculação de gases;
- Alteração da área superficial do carvão com o decorrer das reações;
- Fratura das partículas;
- Composição granulométrica das partículas de coque presentes;
- Não uniformidades na temperatura nos reatores;
- Conteúdo e composição das cinzas do carvão;
- Reações em série e em paralelo junto às superfícies sólidas que podem atuar como catalisadoras;
- Agente de gasificação, oxigénio, em concentrações muito elevadas envolvendo grandes gradientes de concentração junto às partículas, o que dificulta o cálculo dos coeficientes de transferência de massa;
- Temperatura das partículas de coque muito acima da temperatura do meio.

1.3.3 CARACTERÍSTICAS OPERATÓRIAS

Entre as diversas variáveis envolvidas no processos de combustão em sistemas de leito fluidizado, destacam-se as seguintes (Kunii e Levenspiel 1991):

- O regime turbulento, e a conseqüente suspensão de bolhas de gás e material particulado, possibilita elevados coeficientes de transferência de calor e de massa. A existência destas condições permite que a combustão completa do combustível ocorra a níveis de excesso de ar menores do que aqueles que seriam necessários noutros sistemas de combustão;
- Os elevados tempos de residência do material particulado no leito diminuem a percentagem de inqueimados e asseguram o processamento de materiais de conversão térmica mais dificultada (menor reatividade, etc.);
- A baixa temperatura de operação (800-900°C), que permite: operar a temperaturas abaixo das quais o azoto e o oxigénio do ar de combustão reagem para formar NO_x , diminuindo as suas emissões; adicionar adsorventes de SO_2 , como a dolomite ou o calcário, diretamente no leito e otimizar a sua eficiência; operar a temperaturas inferiores ao ponto de fusão das cinzas, mitigando questões operacionais relacionadas com a sua deposição e incrustação; diminuir os requisitos técnicos associados ao material de construção do leito (redução de custos);
- A alta flexibilidade no que se refere ao combustível a utilizar, o que permite a queima de materiais com diferentes características, possibilitando, por exemplo, a utilização de combustível não pulverizado e com elevados teores de humidade, com conseqüente diminuição dos custos que estariam associados à sua preparação prévia. Entre as possibilidades de queima em leito fluidizado encontram-se materiais como os resíduos agrofloretais, os resíduos sólidos urbanos (RSU), as lamas provenientes de estações de tratamento, os plásticos, os pneus ou o carvão;
- A estabilidade das condições térmicas ao longo do tempo e do reator, devido à presença de grandes quantidades de material inerte, o que facilita o controlo das condições operacionais da queima e das emissões associadas, sem o recurso à instalação de equipamentos adicionais;
- O elevado rendimento térmico, possibilitando uma maior compactação da instalação e equipamentos associados.

Apesar de evitáveis ou minimizáveis, as principais limitações associadas à utilização da tecnologia de leito fluidizado são (Kunii e Levenspiel, 1991; Matos, 1995):

- Erosão das superfícies de suporte e de transferência de calor por abrasão, decorrente da presença e movimentação de grandes quantidades de sólidos;

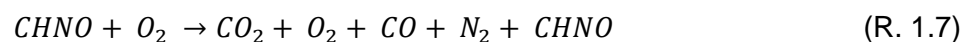
- Exaustão de partículas sólidas provenientes do efeito do atrito sobre os combustíveis mais friáveis;
- Maiores emissões de N₂O (destruidor da camada de ozono e precursor do efeito de estufa), devido às baixas temperaturas de operação;
- Sensibilidade (eventual desfluidização do sistema) à formação de depósitos e incrustações no sistema de distribuição de ar primário e a fenômenos de aglomeração do material do leito, decorrentes da utilização de combustíveis com cinzas de temperatura de fusão baixa;
- Necessidade de maior potência instalada, no que se refere aos ventiladores de ar, de modo a fazer face às quedas de pressão no leito e placa distribuidora de ar;
- Dificuldades na modelação matemática de fluxos e de comportamento do leito.

1.3.4 COMBUSTÃO DE CARBONIZADOS

A gasificação do carvão com oxigénio (combustão) é uma reação exotérmica que, a altas temperaturas, apresenta uma velocidade muito superior a outras reações de gasificação com CO₂ ou H₂O (Yang *et al.*, 2003), mas depende de vários fatores como, diâmetro das partículas, teor de humidade, teor de cinzas e textura. O problema da combustão da partícula de carbono podia ser resolvido através de equações de conversão de massa, energia e espécies químicas, mas a superfície do carbono, mais especificamente o resíduo carbonoso, é porosa e a sua estrutura não se mantém constante durante o processo de oxidação, uma vez que há difusão para o interior da partícula (Coelho e Costa, 2007).

A combustão da partícula de C processa-se tipicamente em três etapas: a primeira consiste na secagem muito rápida, a segunda corresponde à libertação dos voláteis e a terceira corresponde à combustão do material sólido (Matos, 1995).

É sabido que a reação química de gasificação com o oxigénio, dependendo das temperaturas de operação durante o processo, decorre exclusivamente à superfície das partículas de carvão e que a camada limite envolvente não parece oferecer resistência significativa à transferência de massa até à superfície das partículas (Kunii e Levenspiel, 1991). Numa primeira análise, o conjunto de componentes que intervêm nas reações de gasificação do carvão na presença de O₂ são os já conhecidos, CO, CO₂, N₂ e o carvão CHNO, expressos na reação global não estequiométrica:



A combustão de partículas de carbonizados em leito fluidizado é um processo particularmente adequado para a queima de combustíveis "pobres", ou seja, combustíveis com altos teores em inertes e baixo poder calorífico (carvões, resíduos agrícolas e urbanos, entre outros) (Coelho e Costa, 2007). Neste processo, a queima de combustível ocorre num leito de material inerte (areia, cascalho ou cinzas) que está assente numa base perfurada através da qual é injetado ar com um caudal tal que o leito e o combustível se mantêm em movimento permanente. Esta tecnologia proporciona um contacto intenso entre o combustível e o ar de combustão de forma que, quer as matérias voláteis quer o carbono fixo, são queimados rapidamente, aquecendo o leito por um todo. À escala industrial, as partículas finas arrastadas pelos gases quentes são, posteriormente, recolhidas em equipamentos apropriados, como ciclones e precipitadores eletrostáticos, as partículas de maiores diâmetros, geralmente constituídas maioritariamente por cinza, são retiradas da caldeira imediatamente acima do leito (Coelho e Costa, 2007).

A técnica de combustão em leito fluidizado é considerada a mais adequada para produção de energia a partir dos combustíveis de biomassa devido às vantagens inerentes sobre os sistemas convencionais de design simples, flexibilidade de combustível, temperatura baixa e relativamente uniforme, elevadas eficiências e baixas emissões de poluentes. Neste tipo de sistema encontram-se problemas operacionais relacionados com a cinza e a sua deposição (Vamvuka *et al.*, 2008). Muitas vezes os materiais de alimentação contêm metais pesados como Cd, Pb e Cr que podem formar vapores ou partículas durante o processo de combustão que entram no meio ambiente como gases de escape ou por meio de adsorção em cinzas volantes ou de fundo (Lin *et al.*, 2012).

1.4 CINZAS DA COMBUSTÃO

Durante processos heterogéneos de combustão de carvão formam-se produtos sólidos como as cinzas, que se desagregam com facilidade quando o seu teor é inferior a 10%, quando o teor é superior a 40% isso já não se verifica (Matos, 1995).

Durante a combustão formam-se cinzas que podem deixar o processo, as cinzas de fundo, ou serem lançadas como cinzas volantes e poeiras de combustão. O destino destas espécies é dependente das características físicas, químicas e condições da

combustão (Tran *et al.*, 2004). Os principais elementos presentes na biomassa são C, H, N, O, S, e os constituintes das cinzas: K, Mg, Si, Cl, Ca, Fe (Fryda *et al.*, 2008). Podem reagir com os gases de combustão ou entre si, por mecanismos complexos, formando compostos variados (na fase gasosa, líquida ou sólida). Os compostos gasosos e líquidos podem formar depósitos nas paredes do forno, causando incrustações e problemas de erosão no reator (Vamvuka *et al.*, 2008). Estes problemas devem-se principalmente à presença de metais alcalinos (K, Na), metais alcalino-terrosos, Si, Cl e S nas cinzas (Dayton *et al.*; 1999; Jenkins *et al.*, 1998; Öhman *et al.*, 2000; Lin *et al.*, 2012) e têm implicações negativas na eficiência e custos energéticos do equipamento (Tran *et al.*, 2004; Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2001).

Para o problema da formação de cinza durante a combustão de carbonizado, podem ser aplicadas diferentes metodologias para atenuarem este problema, tais como lixiviação dos constituintes inorgânicos antes da combustão. A lixiviação com água resulta numa redução significativa dos elementos K, Na, Cl e S nas cinzas volantes (Jenkins *et al.*, 1998; Öhman *et al.*, 2000; Arvelakis *et al.*, 2001). Outra abordagem é a diminuição da temperatura de operação por fim de reduzir a vaporização de compostos alcalinos (Tran *et al.*, 2004). Vários tipos de aditivos minerais, como calcite, caulino, óxidos de cálcio, Al, Mg e Fe, têm sido utilizados para sorção alcalina ou para travar as reações com elementos que levam a misturas eutécticas.

No processo de combustão os metais pesados não voláteis tornam-se parte da cinza de fundo, os metais pesados voláteis podem reagir com outras substâncias com pontos de ebulição elevado que também permanecem na cinza de fundo (Lin *et al.*, 2012).

A distribuição de metais pesados não só está relacionada com as suas características, mas também com a sua temperatura de combustão, o caudal de gás de operação, a carga de alimentação de material e da presença de outros elementos (por exemplo, O₂, Cl e S).

A maioria dos incidentes de formação de aglomerados, a temperaturas elevadas, são induzidos por reações químicas, a partir do qual as partículas coesivas são produzidas. Os exemplos típicos de aglomeração acontecem em processos de combustão ou gasificação de leitos fluidizados de carvão ou biomassa. Este artigo refere que é comummente aceite que os fenómenos de aglomeração em combustores e gasificadores, nos leitos fluidizados, são causados pela formação de cinza que por sua vez possui uma baixa temperatura de fusão e interage com os materiais do leito, o que significa que é necessário compreender-se as transformações que ocorrem na cinza durante a

combustão ou gasificação. Normalmente a cinza proveniente de combustível com elevado conteúdo de K e Na (alcalino) tem um ponto de fusão menor (Malte Bartels *et al.*, 2008).

Embora a composição das cinzas de biomassa varie de acordo com o tipo de plantas e condições e crescimento, são normalmente compostas por sílica/silício, cálcio, potássio e um pouco de alumínio (Malte Bartels *et al.*, 2008). Na biomassa, o potássio apresenta-se sob a forma organometálica ou em sais, enquanto que o silício/sílica se apresenta em grãos hidratados de sílica. Durante a combustão é provável que o potássio seja volatilizado juntamente com as espécies orgânicas, libertado sob a forma de KCl se cloro estiver presente.

As interações das cinzas do combustível ocorrem em condições normais de combustão ou gasificação e incluem a formação de silicatos fundidos a partir de sódio, potássio, cálcio e compostos de sulfato, e reações sólido-sólido.

1.5 SUBSTÂNCIAS EUTÉCTICAS

A existência de materiais alcalinos nas cinzas de biomassa cria sérios problemas relacionados com a ocorrência de incrustações nos sistemas de combustão, até mesmo recorrendo à utilização de adsorventes e outros aditivos na tentativa de minimizar este problema (Thomas R. Miles *et al.*, 1996).

A formação de depósitos sinterizados ou fundidos em grelhas e nos aglomerados do leito fluidizado têm origem na presença de materiais eutéticos. Normalmente, estas substâncias são encontradas como incrustações e depósitos que criam problemas operacionais em todo o sistema reacional de combustão em leito fluidizado. Os mecanismos conhecidos para a formação de depósitos são: agregação das partículas, condensação, reações químicas e de termodifusão. Dos referidos, a agregação é o mecanismo dominante (Thomas R. Miles *et al.*, 1996).

Um eutético, ou mistura eutética, é uma mistura de duas ou mais fases cuja composição possui um ponto de fusão mais baixo que qualquer uma das fases que o compõem a uma dada temperatura. As proporções adequadas de fase para a obtenção de um eutético são identificadas pelo ponto eutético de um diagrama de fases.

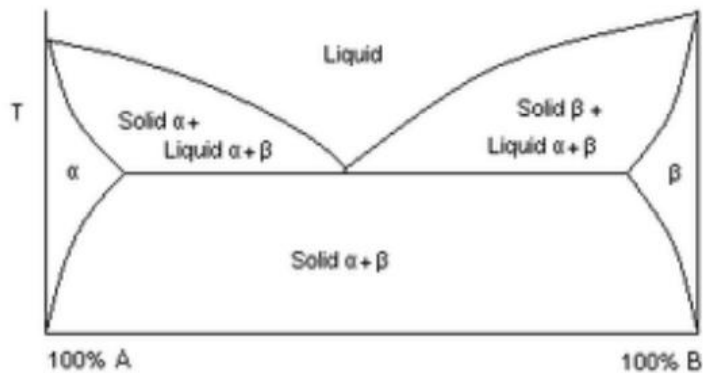


Figura 1.1 - Diagrama de fases para formação de eutéticos. Fonte: Croucher (2003)

O digrama de fases apresentado na Figura 1.1 trata-se de um sistema binário simples, composto por dois componentes, A e B. No eixo XX estão representadas as concentrações dos componentes e no YY a temperatura. O ponto eutético é o ponto que faz fronteira diretamente com as fases líquida e sólida, representando uma temperatura mínima de fusão do composto A+B, a temperatura eutética.

Nos gráficos representados pelas Figura 1.2 e Figura 1.3 mostram, a título de exemplo, o comportamento de misturas que leva à formação de eutéticos.

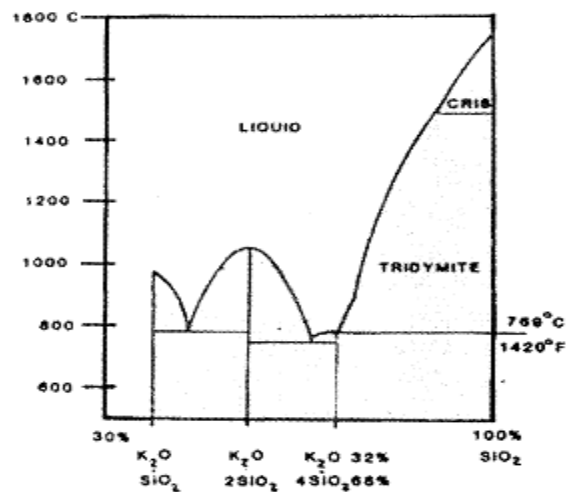


Figura 1.2 - Diagrama de fases de uma mistura Potássio - Sílica. Fonte: Thomas R. Miles *et al.* (1996)

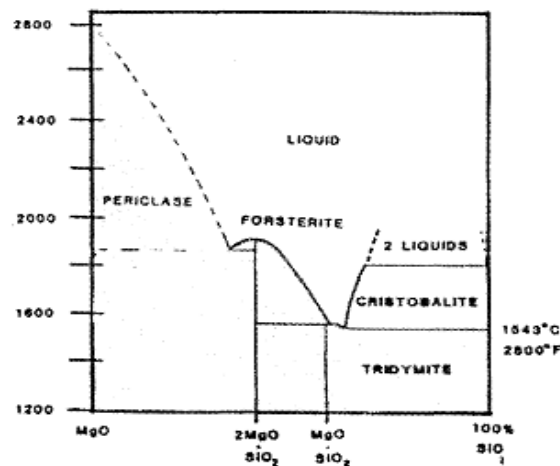


Figura 1.3 - Diagrama de fases de uma mistura Magnésio - Sílica. Fonte: Thomas R. Miles *et al.* (1996)

1.6 OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

O estudo das condições determinantes do fenómeno de desfluidização no âmbito da utilização de biomassa como combustível, afigura-se de grande importância prática, já que condiciona marcadamente o modelo de exploração destes reatores ao nível da substituição/reposição do leito. A determinação das condições que condicionam a ocorrência de fenómenos de desfluidização, a temperatura, a granulometria e uso do leito, tendo em conta a composição de biomassa e das cinzas, são análises de grande importância.

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo do comportamento e uso dos leitos fluidizados resultantes de processos de combustão de carvão vegetal, recorrendo a diferentes condições de operação.

No referido âmbito foram definidas tarefas específicas tais como a revisão da literatura, a preparação do leito, das amostras de carvão por classes de tamanho e do equipamento de ensaio (reator laboratorial de leito fluidizado e sistema de monitorização), calibração do equipamento de medida, ensaio do reator em diferentes condições de temperatura, concentração de carvão e de oxigénio, monitorização e registo de informação, recolha de amostras para realização de análises específicas complementares, tratamento e análise da informação recolhida.

As condições de ensaio definidas passavam por estudar o comportamento do leito em função da temperatura, do uso do leito em termos da massa de carvão queimada, das condições de oxidação (concentração de oxigênio) com o objetivo de avaliar a perda de propriedades do leito e o comportamento térmico e temporal de combustão das partículas, registrando a concentração gasosa de saída.

O leito usado era recolhido para ser sujeito a três diferentes processos de caracterização:

- Caracterização físico-química dos agentes de combustão em leito fluidizado, leito de areia e carvão virgens;
- Caracterização físico-química dos leitos usados resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado;
- Caracterização físico-química do material aglomerado resultante da peneiração do leito usado.

2 MODELO DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO

A reação química de uma substância sólida com uma fase fluida é uma reação heterogénea, e dá-se sob forma controlada em reatores heterogéneos. Estes apresentam comportamentos hidrodinâmicos distintos no que diz respeito à mobilidade e à concentração das partículas. O reator utilizado neste trabalho laboratorial, é heterogéneo por permitir a coexistência de uma fase sólida e uma fase gasosa onde existem trocas ao nível da transferência de massa e reação química (Matos, 1995).

2.1 HIDRODINÂMICA EM LEITOS FLUIDIZADOS

Um leito fluidizado é um reator heterogéneo em que se encontram envolvidas duas fases (uma sólida e uma gasosa) em que o fluido gasoso é forçado a passar através do leito. As partículas, sujeitas à passagem de gás com caudal crescente através dos seus interstícios, passam por alguns dos seus regimes hidrodinâmicos.

Para fluidos ascendentes com baixos caudais, o fluido percola através dos espaços existentes entre as partículas, apresentando-se o leito em situações de leito fixo. Com um aumento do caudal de gás observa-se mobilidade nas partículas, estas ficam em suspensão no fluido gasoso que atravessa o leito em movimento ascendente. Nestas condições, a força de fricção entre as partículas e o fluido contrabalança o peso das partículas, a componente vertical da força compressiva entre partículas adjacentes desaparece, e a perda de carga através de qualquer secção do leito praticamente iguala a massa do fluido e das partículas nessa secção (Tarelho, 2001). Nestas condições de operação diz-se que o leito está em fluidização incipiente ou em mínima fluidização. O aumento do caudal de fluido gasoso acima das condições mínimas de fluidização pode levar a instabilidades no leito, passando a existir um comportamento borbulhante, agitação e movimento das partículas, leito fluidizante borbulhante (Kunii e Levenspiel, 1991). Um dos modelos mais conhecidos, desenvolvido para descrever a hidrodinâmica de leitos fluidizados borbulhantes é o modelo de Davidson e Harrison (1963).

Naturalmente a mobilidade das partículas afeta enormemente as características do escoamento gasoso. Por outro lado o tamanho, densidade e até a forma das partículas que constituem o leito afetam também as características de escoamento.

Neste trabalho experimental estudou-se o regime hidrodinâmico do leito fluidizado borbulhante representado na Figura 2.1 (Matos, 1995).

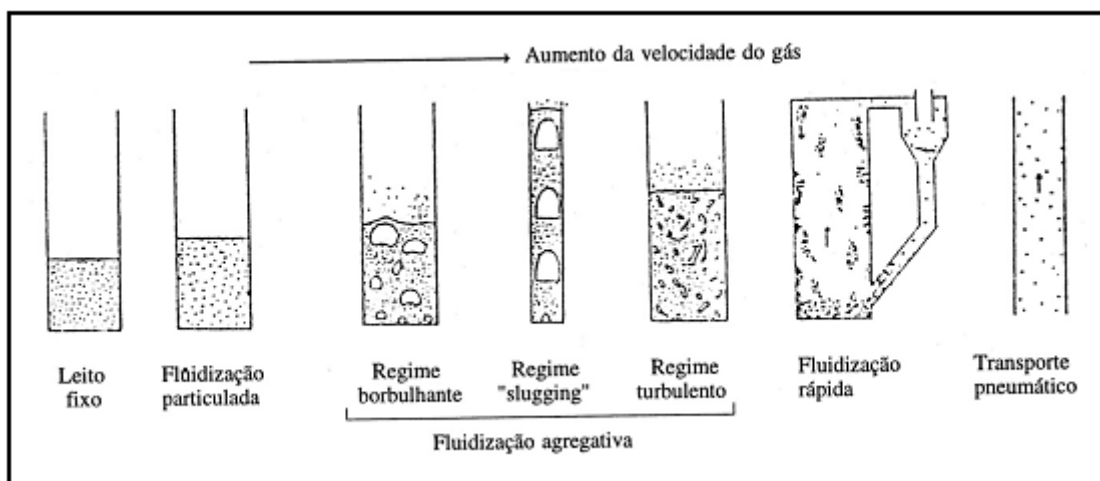


Figura 2.1 - Regime de escoamento gasoso num leito fluidizado de partículas sólidas. Fonte: Matos (1995)

Os parâmetros que afetam e/ou caracterizam o comportamento hidrodinâmico de um reator de leito fluidizado, são dependentes da natureza e dimensão das partículas do enchimento uma vez que condicionam as características das bolhas, coeficientes de transferência de massa e distribuição de caudal entre as fases (Matos, 1995).

2.1.1 FLUIDIZAÇÃO

A fluidização de um leito de partículas ocorre em contacto com um caudal de gás ascendente que circula nos interstícios das partículas de um modo tal que se comportam como um líquido. À medida que o caudal de gás aumenta, a força de impulsão das partículas do material do leito também aumenta.

Uma fluidização eficaz é alcançada quando o ar é distribuído uniformemente através do leito e as partículas são bem distribuídas na corrente de fluido. O regime típico de fluidização faz uso de uma velocidade de gás da ordem de três vezes o valor da velocidade mínima de fluidização.

As heterogeneidades de escoamento que os reatores de leito fluidizado apresentam são conhecidas por fase bolha e fase emulsão. Como já foi referido, os reatores de leito fluidizado permitem uniformidade de temperatura, elevados coeficientes de transferência de calor associados à mobilidade dos sólidos. É sabido que a modelização gás-sólido é complexa e é necessário conhecer o comportamento hidrodinâmico do leito para compreender os aspetos cinéticos das reações químicas (Matos, 1995).

2.1.2 VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

A velocidade de fluidização garante o desenvolvimento da fluidização do leito no reator. Baixas velocidades de fluidização correspondem a maiores tempos de residência das partículas de biomassa no reator, que se traduz em melhores condições para a transformação destas. Por outro lado, velocidades de fluidização maiores favorecem melhores condições de mistura, assim como a diminuição da segregação de partículas (Anjel *et al.*, 2009). Estudos experimentais demonstraram que a velocidade mínima de fluidização (u_{mf}) aumenta de forma acentuada com a temperatura acima de um valor, o qual se designa de temperatura de sinterização inicial (Kunii e Levenspiel, 1991).

A u_{mf} é a velocidade superficial no leito a partir da qual o gás forma bolhas quando se aumenta o caudal e determina-se a partir das equações de escoamento em leito fixo (Kunii e Levenspiel, 1991):

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g \varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2}{150 \mu (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

válida para $Re_{mf} < 20$, para $u = u_{mf}$ e com:

$$Re_{mf} = \frac{d_p \rho_g u_{mf}}{\mu} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Sendo que o número de Reynolds se refere às partículas do leito com diâmetro d_p , nas condições de mínima fluidização. As variáveis fração de vazios (ε_{mf}) e esfericidade (ϕ_s) estão desenvolvidas na secção 2.1.5. Os valores das propriedades da mistura gasosa, nomeadamente: (a) a massa volúmica (ρ_g) é determinada pela equação dos gases perfeitos; (b) a viscosidade (μ_g) é determinada a partir de valores tabelados para cada gás.

A equação enquadra a gama de condições de escoamento do reator de leito fluidizado e permite prever adequadamente a velocidade mínima de fluidização.

Esta velocidade é influenciada por vários fatores, como: distribuição de tamanhos das partículas no leito fluidizado e também pelas condições de operação. A distribuição de tamanhos de partículas do leito no reator é um aspeto importante na medida em que limita os processos relativos ao comportamento hidrodinâmico do reator, o arrastamento e descarga das partículas, assim como a corrosão das superfícies.

2.1.3 VELOCIDADE TERMINAL DE UMA PARTÍCULA

A velocidade terminal das partículas num leito fluidizado é um parâmetro que deve limitar a velocidade de escoamento através do reator, para evitar a elutriação das partículas do leito como no caso de leito borbulhante (Kunii e Levenspiel, 1991).

$$u_t = \sqrt{\frac{4d_p(\rho_p - \rho_g)g}{3\rho_g C_D}} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Quando uma partículas de tamanho d_p cai através de um fluido, a sua velocidade terminal de queda livre pode ser estimada com base na mecânica de fluidos, onde C_D é um coeficiente de atrito relativo às partículas de enchimento determinado em função da esfericidade das partículas, ϕ_s e do Número de Reynolds, dado por:

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + 8,171 \exp(-4,0655\phi_s)^{Re^{0,0964+0,5565\phi_s}} \right) + \frac{73,69 \exp(-5,0478\phi_s) Re}{5,378 \exp(6,2122\phi_s) + Re} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

2.1.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DAS PARTÍCULAS SÓLIDAS

A caracterização das propriedades físicas das partículas é de grande importância no processo de fluidização na medida em que, nem todos os tipos de partículas podem ser fluidizadas e a utilização de leitos constituídos por diferentes gamas de partículas podem comportar-se de formas distintas durante a fluidização (Tarelho, 2001). Nos processos industriais, usualmente, são utilizadas partículas com formas irregulares e opera-se geralmente com uma gama de tamanhos de partículas. Esta situação pode conduzir a dois problemas, (1) como caracterizar a forma das partículas e (2) como atribuir um valor adequado para se poder caracterizar o tamanho médio das partículas, quando se utiliza uma mistura de diferentes tamanhos de sólidos (Tarelho, 2001).

2.1.5 DIÂMETRO E ESFERICIDADE

O diâmetro da partícula (d_p) refere-se ao diâmetro médio representativo de uma distribuição granulométrica de tamanhos.

A esfericidade (ϕ_s) é um parâmetro que toma em consideração a extensão do desvio da partícula da forma esférica ou o grau de esfericidade. É definido como a razão entre a superfície de uma esfera e a superfície de uma partículas com o mesmo volume, é uma

característica do material considerando que este parâmetro é independente do tamanho das partículas.

$$\phi_s = \frac{\text{Superfície de uma esfera com o mesmo volume do que a partícula}}{\text{Superfície da partícula}} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

A medição da esfericidade não é um processo fácil devido à disparidade de formas das partículas, todavia existem valores publicados para os casos de partículas mais comuns, nomeadamente para a areia. O valor adotado para estas partículas foi de 0.63 de acordo com Kunii e Levenspiel, (1991).

2.1.6 FRAÇÃO DE VAZIOS

A fração de vazios (ε) de um leito de partículas é a fração do volume do leito que é ocupada por espaços entre as partículas sólidas. A fração do volume do leito ocupada pelas bolhas (ε_b) pode calcular-se a partir de observações da altura do leito fluidizado, admitindo que a fase emulsão apresenta a mesma porosidade (ε_{mf}), independentemente do caudal:

$$\varepsilon_b = \frac{H - H_{mf}}{H} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

ou por Davidson e Harrison (1963)

$$\varepsilon_b = \frac{u - u_{mf}}{u_a} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

2.1.7 EXPANSÃO DO LEITO

A expansão do leito condiciona a hidrodinâmica de um reator de leito fluidizado. Para medições de expansão em condições de mínima fluidização tem-se:

$$H_{mf} = \frac{m_p}{\rho_p A(1 - \varepsilon_{mf})} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

2.1.8 FASE EMULSÃO E FASE BOLHA

Na fase emulsão, a velocidade superficial do fluxo gasoso é igual à u_{mf} , e contém a maioria dos sólidos. O leito fica no estado de fluidização mínima, através da qual se observa a passagem de gás sob a forma de descontinuidades (bolhas), onde há

transferência de massa. Um dos parâmetros de grande interesse e influência é o enchimento do leito uma vez que o comportamento desta fase depende das dimensões e características das partículas.

A fase bolha não passa de bolhas de gás que passam o leito, ou fase emulsão, sob a forma de vazios. Se se estimar ou calcular a velocidade superficial do gás (u), u_{mf} e a fração de vazios ϵ_{mf} é possível estimar a fração de vazios e o caudal em cada fase através de correlações que envolvem o diâmetro da bolha (Matos, 1995). Dadas as especificidades hidrodinâmicas do leito fluidizado, as bolhas não apresentam uma forma esférica, mas sim côncava ou achatada, no entanto, com o intuito de se simplificarem os cálculos admite-se que a bolha apresenta uma forma esférica sendo o diâmetro da bolha (d_b) definido como diâmetro de uma esfera com o mesmo volume da bolha. O diâmetro da bolha é então dado por:

$$d_e = 0,54(u - u_{mf})^{0,4} (z + 4\sqrt{A_o})^{0,8} g^{-0,2} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

A equação permite estimar o diâmetro de bolha, que cresce por coalescência (crescimento da bolha) em função da sua posição no leito, z , e da geometria do distribuidor, A_o .

Outro parâmetro importante relacionado com a fase bolha é a velocidade de deslocação das bolhas que está dependente da transferência de massa entre a fase bolha e fase emulsão. A velocidade de ascensão de uma bolha pode ser dada por (Davidson e Harrison (1963):

$$u_b = 0,711\sqrt{gd_b} \quad \text{para } d_b < 0,4*d_r \quad (\text{Eq. 2.10})$$

$$u_b = 0,35\sqrt{gd_b} \quad \text{para } d_b < 0,6*d_r \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Se um conjunto de bolhas for continuamente formado ao longo da fluidização, com uma velocidade superficial acima da u_{mf} , a velocidade das bolhas deve ser determinada através de:

$$u_a = u_b + u - u_{mf} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Os leitos compostos pelas mesmas partículas e operados com fluxos de gás idênticos dão origem a diferentes tamanhos de bolhas, dependendo da configuração do distribuidor de e/ou da presença de obstáculos no percurso das bolhas.

2.1.9 MODELOS DE REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

A modelização de um reator heterogéneo de leito fluidizado é feita com base na equação da conservação da massa aplicada a um elemento de volume infinitesimal a cada componente material presente em cada fase do leito, incorporando ainda os vários mecanismos hidrodinâmicos, de transferência de massa e de reação química (Matos, 1995). Um reator de leito fluidizado é considerado isotérmico pois o movimento das partículas provoca a sua homogeneização.

O modelo de reação química em leito fluidizado utilizado neste trabalho baseia-se no modelo diferencial que tem por base a equação da continuidade, dada por:

$$\Psi_i(1 - \alpha_i) \frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} + u_i \frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} - \Psi_i D_{gi} \frac{\partial^2 C_{Ai}}{\partial z^2} + \sum_{j \neq i} k_{ij} a_{ij} (C_{Ai} - C_{Aj}) + (-R_A)_i = 0 \quad (\text{Eq. 2.13})$$

em que as cinco parcelas representam, respetivamente: acumulação, convecção, dispersão axial, transferência de massa entre fases e poço/fonte local.

Qualquer que seja o número de fases e o modelo de mistura considerados, o caudal total à saída do leito é dado por:

$$v = \sum v_i \quad (\text{Eq. 2.14})$$

e a composição da mistura gasosa em termos da substância A em $z=H$, isto é a composição da mistura gasosa acima do leito é dada por:

$$C_H = \frac{\sum (C_{Ai} v_i) H}{v} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Nos processos de reação em leito fluidizado é possível reconhecer compartimentos através das quais se faz o escoamento de gás, as fases como se designam corretamente. Dependendo do número de fases assim se define o modelo. Assim, existem modelos de uma fase, modelos de duas fases, ou de três fases (Matos, 1995). Os modelos de fase simples são matematicamente os mais simples, embora o reator seja heterogéneo devido à presença das duas fases (sólida e gasosa) simplificam-se os fenómenos hidrodinâmicos admitindo que existe apenas uma fase. Os modelos de duas fases consideram a coexistência de dois tipos de meios em contato, a fase emulsão e a fase bolha, são os modelos mais considerados pelos autores. Os modelos de três fases admitem que, para além das fases emulsão e bolha, existe uma terceira fase que corresponde a esteira ou cauda associadas ao movimento ascensional das bolhas, e são conhecidos como os modelos de Kunii e Levenspiel (1991).

Um dos primeiros modelos de leito fluidizado a ser criado foi o modelo de duas fases de Davidson e Harrison (1963), que mais tarde se mostrou tratar-se de um modelo de reatores heterogêneos envolvendo reações homogêneas mas apenas na fase de emulsão. Mais tarde criou-se um modelo idêntico, modelo analítico e integral de duas fases que se considera ser uma simplificação do modelo de fases de Kunii e Levenspiel (1969).

O modelo de Davidson e Harrison (1963) de duas fases CSTR-PFR (fase de emulsão em CSTR e fase bolha em PFR) foi desenvolvido para aplicar a reações gasosas de primeira ordem catalisadas por sólidos. Considera-se que as duas fases estão em estado estacionário e mistura radial perfeita, que o escoamento na fase bolha é do tipo pistão e que a fase emulsão se apresenta perfeitamente misturada, que a reação acontece exclusivamente na fase emulsão, que o caudal através da fase emulsão se apresenta à velocidade mínima de fluidização e que a fase bolha acomoda o restante caudal (Matos, 1995).

Admitindo como simplificação condições estacionárias e mistura radial perfeita, e considerando que a fase emulsão se encontra em condições de agitação perfeita e que o caudal de gás que atravessa a fase densa é idêntico ao de mínima fluidização, o desenvolvimento da Eq. 2.13, de acordo com o modelo de duas fases, permite a determinação da concentração do gás na fase emulsão (C_p), que é dada diretamente pela equação algébrica:

$$C_p = C_0 \frac{1 - \beta \exp(-X)}{k + 1 - \beta \exp(-X)} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

em que

$$k = \frac{k_1 \varepsilon_{mf} (1 - \varepsilon_b) H}{u} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Em relação à fase bolha, a integração da equação da continuidade (Eq.2.13), tendo em conta escoamento pistão, ausência de sólidos e que o caudal além da mínima fluidização se escoar sob a forma de bolhas, a concentração na fase bolha é dada então por:

$$C_b = C_p + (C_0 - C_p) \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right) \quad (\text{Eq. 2.18})$$

em que se admite um coeficiente de transferência de massa médio em todo o leito. A concentração da fase bolha à saída do leito de altura H é dada por:

$$C_{bH} = C_p + (C_0 - C_p) \exp(-X) \quad (\text{Eq. 2.19})$$

em que X , número de renovações de bolha, que representa o número de vezes que o gás no interior da bolha é trocado com a fase de emulsão durante a sua ascensão no leito, definindo-se como:

$$X = \frac{k_m a_b \varepsilon_b H}{\beta u} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

e em que β é a fração de caudal total que ocorre como bolhas:

$$\beta = \frac{u - u_{mf}}{u_a} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

Davidson e Harrison (1963), propuseram um modelo de cálculo do coeficiente de transferência de massa local k_{12} em função das condições locais, nomeadamente do diâmetro de bolha e da velocidade intersticial do gás, dado por:

$$k_{12} = 1,19u_{mf} + 0,91\sqrt{D_{AB}} \left(\frac{\varepsilon_{mf}}{1+\varepsilon_{mf}} \right)^4 \sqrt{\frac{g}{d_e}} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

2.2 MODELO DE COMBUSTÃO EM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Neste trabalho, o modelo aplicado é o de duas fases em contacto, fase emulsão e fase bolha, onde a primeira possui uma concentração de sólidos muito superior à segunda. Os modelos de leitos fluidizados de duas fases são os mais simples sendo frequentemente utilizados em investigação. Davidson e Harrison (1963), apresentaram um dos primeiros e mais marcantes estudos relativos a este assunto.

Os modelos de mistura mais usuais admitem que a fase bolha apresenta um escoamento pistão, sendo que, relativamente à fase de emulsão existem estudos que admitem que a emulsão ou está perfeitamente misturada, em escoamento pistão ou em escoamento pistão com dispersão (Matos, 1995).

Os modelos de mistura perfeita e escoamento pistão classificam-se em três categorias (Matos, 1995):

- Modelos mais simples consideram que o excesso de gás, acima da velocidade mínima de fluidização, atravessa o leito na forma de bolhas, enquanto que a

velocidade de gás na fase de emulsão se mantém constante e idêntica à das condições de mínima fluidização. Os parâmetros do leito mantêm-se constantes ao longo do leito e não se relacionam com o tamanho de bolha;

- Modelos que admitem que os parâmetros do leito estão relacionados com o tamanho de bolha, que é constante ao longo do leito;
- Modelos que admitem que os parâmetros dos modelos anteriores dependem da sua posição no leito.

O comportamento da velocidade de reação química de um reator heterogéneo está dependente de um conjunto de condições operacionais e condições hidrodinâmicas ou de escoamento. Os parâmetros operacionais dizem respeito à temperatura e pressão, gás (composição, caudal, viscosidade, ...), massa de partículas, características das partículas do leito (diâmetro, densidade, composição, forma, ...) e tipo de reator (tamanho, modelo de mistura de operação, materiais de mistura reacional) (Matos, 1995).

Os parâmetros caracterizam e/ou afetam o comportamento hidrodinâmico de um leito fluidizado, e estão ligados à natureza e dimensão das partículas do enchimento uma vez que condicionam a formação de bolhas, os coeficientes de transferência de massa e a distribuição de caudal entre as fases (Matos, 1995).

Neste trabalho seguiu-se o modelo de Davidson e Harrison (1963) que considera que as bolhas são de tamanho uniforme em toda a altura do leito e livres de partículas, com caudal através da fase de emulsão idêntico ao de mínima fluidização e o excesso de caudal passa através do reator na forma de bolhas.

2.2.1 CINÉTICA

As reações envolvendo gases e sólidos designam-se de heterogéneas e desenrolam-se nas superfícies de contacto entre as fases (neste caso gás-sólido). Durante as reações em leito fluidizado, o sólido pode ter o papel de catalisador ou de reagente, neste caso, o sólido é o carvão e é consumido (Matos, 1995).

Neste estudo, as reações de maior interesse são reações heterogéneas com o O_2 na presença de N_2 , com libertação de CO_2 , N_2 , O_2 e CO , e cinzas.

Nas reações heterogéneas em que o sólido é consumido, como é o caso da gasificação do carbono da partícula de carvão, há que considerar várias situações em relação à forma como se comportam os reagentes e produtos sólidos (Kunii e Levenspiel, 1991):

- A redução do tamanho da partículas e os produtos sólidos da reação (cinzas);
- A diminuição da densidade das partículas por alargamento dos poros, mantendo-se o diâmetro;
- A redução efetiva do diâmetro do material reativo, mantendo-se o diâmetro aparente.

A velocidade de reação heterogénea envolvendo um sólido poroso e um gás pode ser limitada pela velocidade de reação ou por limitações de acessibilidade da transferência de massa na camada limite envolvente da partícula, na camada de cinzas depositadas sobre a superfície reativa e nos poros das partículas (Matos, 1995).

No caso simples de uma cinética de primeira ordem para uma reação irreversível de desaparecimento de uma substância A na fase i, a expressão da velocidade de reação é dada por:

$$(-r_A)_i = \eta k_1 C_{Ai}^s \quad (\text{Eq. 2.23})$$

onde k_1 é a cinética de primeira ordem definida com base na massa de sólido reativo, C_{Ai}^s é a concentração de A na fase i junto à interface do sólido reativo e η define o fator de eficiência relativo à reação de primeira ordem. O fator de eficiência, η , define-se como a razão entre a velocidade de reação observada e a velocidade que ocorreria se toda a superfície da partícula reativa (interna e externa) fosse exposta ao reagente à mesma temperatura e concentração existente na interface externa sólido-gás (Matos, 1995).

A velocidade de reação para uma substância que desaparece em condições heterogéneas pode ser expressa em ordem à concentração "bulk" local de A da fase gasosa i envolvente das partículas C_{Ai} :

$$(-r_A)_i = -\Psi_i \alpha_i W_i K C_{Ai} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

onde

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\eta k_1} + \frac{f^2(1-f)(2r_{20})^2 \rho_c}{12D_{AZ}} + \frac{f^3(2r_{20})^2 \rho_c}{6ShD_{AB}} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

que mostra que ao nível local, a velocidade do processo global pode ser limitada pela transferência de massa através da camada limite das partículas, através da camada de cinzas que envolve a partículas, através dos poros e pelos mecanismos cinéticos. Quando a camada de cinza não existe, $f=1$, logo o segundo termo da equação é nulo, que diz respeito à resistência difusa na cinza.

2.2.2 COMBUSTÃO DO CARBONIZADO

O carbonizado é a matriz sólida que resulta do processo de decomposição térmica da partícula de carvão, sendo a sua estrutura e composição, função do tipo de carvão e do processo de desvolatilização. Regra geral, a composição e estrutura química exibida pelas partículas carbonizadas de diferentes carvões é bastante semelhante entre si ao contrário do que acontece com os carvões originais. Em relação às características reativas dos carbonizados, estas já são diferentes. Isto pode acontecer devido às diferenças na estrutura do esqueleto da matriz sólida da partícula desvolatilizada, como os locais ativos, área superficial, estrutura dos poros e ainda variações ao nível da composição em matéria mineral (Tarelho, 2001).

Durante o processo de combustão, dependendo do caudal de operação, as partículas mais pequenas podem ser arrastadas do leito sem estarem oxidadas. A elutriação de pequenas partículas de carvão pode então ser o principal fator de redução na eficiência de combustão, sendo que a eficiência acaba por ser um balanço entre velocidades de combustão e de elutriação. Por este motivo, e embora a quantidade de carvão presente no leito seja muito reduzida, a eficiência de combustão poderá aumentar com a diminuição da quantidade de carvão no leito, isto é, com o aumento da reatividade do carbonizado. Isto pode explicar porque é que são observadas elevadas eficiências de combustão quando se utilizam combustíveis de baixa qualidade (Tarelho, 2001).

Durante a oxidação das partículas as suas propriedades estruturais (tamanho, densidade, área superficial e estrutura de poros) vão sendo alteradas. O processo de combustão de uma partícula de carbonizado num leito fluidizado segue três processos básicos segundo os quais a partícula é oxidada (Jung e LaNauze, 1983, *Apud* Tarelho, 2001):

1. a partícula é oxidada somente na superfície externa, mantendo constante a sua densidade aparente e diminuindo de tamanho, "*Shrinking Particle Model*";
2. para partículas muito porosas a oxidação ocorre nos poros da partícula, mantendo-se constante o seu tamanho original e diminuindo a sua densidade aparente, "*Constant Size*";
3. a partícula é oxidada mantendo o diâmetro original, enquanto que o carbono da partícula se oxida do exterior para o interior formando uma camada de cinzas em redor da zona não oxidada, ou seja, mantendo constante a densidade num núcleo reativo que se vai contraindo, "*Shrinking Core Model*".

Na prática a maior parte dos carbonizados parecem reagir num modo intermediário entre os modelos 1 e 2. No caso deste trabalho prático, o modelo aplicado é o descrito no número 1.

A partícula de carvão é constituída maioritariamente por matéria combustível. A combustão do carbonizado envolve vários passos em sequência que incluem: (a) transporte de oxigénio, ou outro gás, para a superfície da partícula (difusão através do leito, da camada de cinzas e dos poros); (b) reação com a superfície e transporte dos produtos formados para fora da camada limite da partícula, sendo a velocidade global de reação controlada pelo passo mais lento. O oxigénio é transportado para a superfície e os produtos são transportados para fora por difusão molecular, o que se traduz na existência de gradientes de concentração entre a superfície da partícula e a corrente gasosa livre (Tarelho, 2001).

A velocidade de combustão de uma partícula de carbonizado é função da cinética da reação e/ou da velocidade a que o oxigénio se difunde para a superfície da partícula.

2.2.3 BALANÇO MÁSSICO

O balanço mássico a um processo termoquímico traduz o princípio geral da conservação de massa num reator em estado estacionário, ou seja:

$$[\text{Combustível}] + [\text{Agente gasificador}] = [\text{Efluente gasoso}] + [\text{Resíduos sólido}] \quad (\text{Eq. 2.26})$$

Consiste fundamentalmente em calcular, em estado estacionário e para um dado conjunto de condições operatórias, nomeadamente a composição elementar do material a alimentar, tipo de agente de gasificação e temperatura, a composição e quantidade dos gases de gasificação e dos sólidos produzidos.

O número de termos da equação do balanço mássico a considerar, o tipo de condições fronteira e o número de fases, condicionam a complexidade do modelo de balanço mássico e deve obedecer às especificações de acordo com os objetivos da modelização, isto é (Matos, 1995):

- O número de fases presentes no reator de leito fluidizado, normalmente duas fases (fase bolha e fase emulsão);
- O estudo da cinética de reações em reatores contínuos é normalmente feito em estado estacionário;

- Na análise da distribuição de tempos de residência no reator, o modelo não considera o tempo de reação química.

2.2.4 BALANÇO ENERGÉTICO

O balanço energético de um processo termoquímico traduz o princípio geral de conservação de energia num reator, evoluindo a pressão constante, em que se desprezam geralmente os termos de variação de energia cinética, potencial e de mistura.

A determinação do perfil axial de temperatura no reator é efetuada a partir de um conjunto de balanços de energia executados em simultâneo para os vários compartimentos em que o leito e a "freeboard" são divididos. Admite-se que a temperatura é uniforme em cada compartimento, ou seja, a temperatura dos sólidos e dos gases na fase bolha e na fase emulsão é assumida como igual. Esta aproximação é necessária, mas na verdade nem a temperatura dos gases nem dos sólidos são as mesmas (Tarelho, 2001).

O balanço energético em cada compartimento em que se divide o reator é estudado com base na energia recebida, gerada e perdida, tendo atenção aos seguintes aspetos (Tarelho, 2001):

- energia sob a forma de calor sensível, associada ao movimento ascendente dos gases de combustão e à circulação de sólidos;
- energia sob a forma de calor latente resultante da combustão do carbonizado, dos voláteis e calcinação do calcário;
- permuta de calor entre os sólidos, gases e os tubos de água, no leito e na "freeboard", e ainda as perdas de calor através das paredes do reator.

2.2.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA CAMADA LIMITE

O estudo de reações heterogéneas de combustão de carbonizados num reator de leito fluidizado requer uma avaliação das condições de transferência de massa do reagente gasoso para os locais onde a reação química ocorre, no sentido de se conhecer a abundância nesses locais. Em processos de fluidização com interface gás-sólido, os fenómenos que ocorrem são complexos ainda mais quando se opera em altas temperaturas, onde as reações químicas e os fenómenos de transporte estão envolvidos. Para se entenderem os mecanismos é necessário conhecer a interação inter-partícula e o

que sucede durante a colisão entre as partículas a uma microescala. É também necessário considerar o facto de como o efeito da aglomeração das partículas afeta a hidrodinâmica do leito a uma macroescala.

Para reações muito rápidas à superfície do sólido pode acontecer a existência de limitações à transferência de massa na camada das partículas reativas.

Em leito fluidizado as condições de transferência de calor favorecem a manutenção da temperatura das partículas igual à do leito, a distribuição de caudal e a transferência de massa entre fases é mais complicada (Matos, 1995).

O enchimento influencia o comportamento do leito por razões que se prendem com as dimensões e densidade das partículas e forças de natureza eletrostática que se verificam entre as partículas (Matos, 1995).

2.3 PROBLEMAS OPERACIONAIS DA FLUIDIZAÇÃO

A conversão de combustíveis sólidos em processos de leito fluidizado, embora tenha uma ampla aplicação, possui ainda lacunas que dificultam a sua utilização (Malte Bartels *et al.*, 2008).

As reações de combustão de biomassa em leitos fluidizados apresentam diversos problemas operacionais, o de maior preocupação é a ocorrência do fenómeno de aglomeração a temperaturas elevadas onde as partículas do leito aderem umas às outras formando aglomerados em consequência do conteúdo de inorgânicos nas cinzas. Os inorgânicos reduzem o ponto de fusão das cinzas de combustão e estas formam, posteriormente, camadas líquidas e viscosas no leito devido à interação das cinzas com o material do leito ou através de reações químicas entre ambos. A aglomeração muitas das vezes não é observada logo à primeira tendo que, para isso, haver desfluidização súbita no reator, levando a problemas de desgaste do material e paragem total do sistema (Malte Bartels *et al.*, 2008).

A conversão térmica de certos tipos de biomassa, aumentam o risco de aglomeração e para se entender o fenómeno de desfluidização, são necessários conhecimentos de diferentes áreas: hidrodinâmica, mecanismos de reação química, mecanismos de interação entre partículas e mecanismos de expansão molecular (Malte Bartels *et al.*, 2008).

2.3.1 AGLOMERAÇÃO/DESFLUIDIZAÇÃO

Wank *et al.* (2001) referiram que a área da superfície do material do leito, a temperatura de operação, a velocidade do gás de operação, a densidade do material do leito, o tamanho do material do leito, a área superficial e distribuição de tamanho, são fatores que afetam a aglomeração e a fluidização/desfluidização.

A distribuição do material do leito influencia as propriedades dinâmicas do leito fluidizado (a velocidade mínima de fluidização, a velocidade terminal, a velocidade da bolha, a taxa de elutriação e a taxa de reação química) e com o aumento da temperatura de operação a viscosidade dos materiais gasosos aumenta e estes tornam-se propensos a fluir (Tardos e Pfeffer, 1995).

Nos sistemas de combustão de biomassa ou carvão, ocorre a acumulação de cinzas e inorgânicos que são depositados sobre a superfície das partículas do leito. O elevado teor em compostos alcalinos presentes nas cinzas durante a combustão poderá formar compostos com baixo ponto de fusão (como silicatos alcalinos), os chamados compostos eutéticos, que posteriormente formam os aglomerados ao reagirem com a areia de sílica ou com outras impurezas. Estes eutéticos fundem formando uma fase líquida altamente viscosa por causa da temperatura de operação superior aos seus pontos de fusão e até se podem fundir nas paredes do reator devido à formação de uma massa vítrea fundida e glutinosa. Esta cobre facilmente a superfície das partículas do leito que se agregam devido à colisão durante o processo de fluidização (Lin *et al.*, 2009).

Knight *et al.* (2000) demonstrou que a substância formada a altas temperaturas origina uma ponte entre partículas resulta na aglomeração, e posterior desfluidização, sempre que a força viscosa for maior que a força de desagregação/separação gerada pela fluidização.

Durante a combustão de carbonizados em leito fluidizado, as cinzas formadas causam diferentes efeitos negativos nos equipamentos: a fusão, a vaporização, condensação, interações e abrasões, aglomeração. A formação de aglomerados de cinza pode causar obstruções no contacto ar-carbonizado que conseqüentemente levam à desfluidização total do sistema. Os aglomerados consistem em partículas agregadas por substâncias eutéticas e que se vão acumulando gradualmente (Fryda *et al.*, 2008), levando a problemas de funcionamento do reator, como já foi referido. Potenciais métodos para evitar o fenómeno de aglomeração passam por: medidas operacionais, utilização de aditivos no leito, utilização de leitos alternativos, melhoramento no design do reator (Malte Bartels *et al.*, 2008).

Os vários trabalhos experimentais realizados na base da aglomeração em leito fluidizado na combustão/gaseificação do carvão e/ou de biomassa são normalmente acompanhados de análises SEM/EDS das partículas do leito e dos aglomerados a fim de se analisar a sua morfologia e composição.

Quando a temperatura de combustão em leito fluidizado de areia ultrapassa o ponto de fusão de um material, este pode fundir formando um material viscoso. As alterações no leito por parte da adesão de eutéticos podem influenciar as emissões de metais pesados. A aglomeração reduz a qualidade de fluidização nestes sistemas de leito fluidizado, o que reduz também a adsorção dos metais pesados pela areia de sílica (Liu *et al.*, 2012).

Existem muitos tipos de elementos que podem provocar a formação de eutéticos. Alguns estudos têm indicado os principais elementos que apresentam efeitos significativos sobre a formação de aglomerados, como Lin *et al.*, (2003), Lin e Wey, (2004), Lin *et al.* (2009) e Lin *et al.* (2010). Os elementos apresentados como críticos em reatores de leito fluidizado são: Na, K, Mg, Ca, Si, Cl, Ni, S, Fe e V. As espécies que se podem formar durante o processo de combustão e que são suscetíveis de promover a aglomeração (eutéticos) são: $Al_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4 , Na_2O , Na_2SiO_3 , V_2O_5 , SiO_2 , K_2O e CaO , metais alcalinos e metais alcalino-terrosos.

A presença de elementos como Na e Ca em processos de leitos fluidizados pode levar à formação de eutéticos como Na_2O e CaO , respetivamente, aumentando a adesão de materiais ao leito.

São três os mecanismos de sinterização identificados nos combustíveis sólidos (Fryda *et al.*, 2008):

- a) fusão parcial da cinza ("*melt-induced*");
- b) fusão parcial com formação de líquido viscoso (sinterização de fluxo viscoso) ("*melt-induced*");
- c) reação química formando uma camada de partículas ("*coating-induced*").

No processo de aglomeração por "*melt-induced*" o material do leito é fixado por uma fase de materiais fundidos, que possuem aproximadamente a composição química da cinza e são produzidos às temperaturas normais de operação. No processo "*coating-induced*" uma camada uniforme é formada na superfície do material do leito, esta é constituída por

eutéticos de baixo ponto de fusão e em condições críticas pode dar origem à formação de aglomerados constituídos por várias partículas.

O mecanismo dominante depende unicamente das características químicas e mineralógicas das cinzas (Fryda *et al.*, 2008).

2.3.2 MECANISMOS DE FUSÃO/AGLOMERAÇÃO EM LEITOS FLUIDIZADOS

Estudos teóricos sobre o processo de aglomeração focam-se em cálculos de equilíbrio termodinâmico para determinar o comportamento químico das cinzas. Como os cálculos termodinâmicos sofrem de suposição inerente de estado de equilíbrio, podem apenas ser usados como complemento ou guia para posteriores soluções para o problema (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2001).

É comum aceitar-se que a tendência para a aglomeração em leito fluidizado é resultado direto da viscosidade ou aderência do material usado no leito. Torna-se necessário compreender como as partículas adquirem a característica que permite a adesão de outras partículas (Malte Bartels, 2008; Bartels *et al.*, 2008; Bartels *et al.*, 2009).

Existem muitas causas possíveis para a formação de aglomerados. Skrifvars *et al.* (1998), Liu *et al.* (2012) e Fryda (2008) relataram que, da mesma forma, a aglomeração e a desfluidização dependem da viscosidade, fusão parcial e interação química do material do leito com a cinza. A compreensão destes acontecimentos é necessária para a previsão e prevenção do fenómeno (Fryda *et al.*, 2008).

Segundo Öhman *et al.* (2005), Liu *et al.*, (2012) e Knight *et al.*, (2000), o fenómeno de aglomeração pode ser resumido em duas hipóteses:

- a) aglomeração de fusão induzida, para materiais de leito diretamente agregado pela cinza separada devido à fase de fusão, ou seja, produção de uma substância vitrificada durante a sinterização de substâncias viscosas (a viscosidade diminui com o aumento da temperatura para substâncias líquidas, tornando a superfície da substância suscetível de fluir);
- b) aglomeração induzida por camadas, sequencialmente formadas sobre a superfície da partícula de leito, seguido da adesão e aglomeração, isto é, produção de um material líquido por reação química ou fusão da substância. Estes materiais líquidos fluem facilmente para formar pontes líquidas entre as partículas.

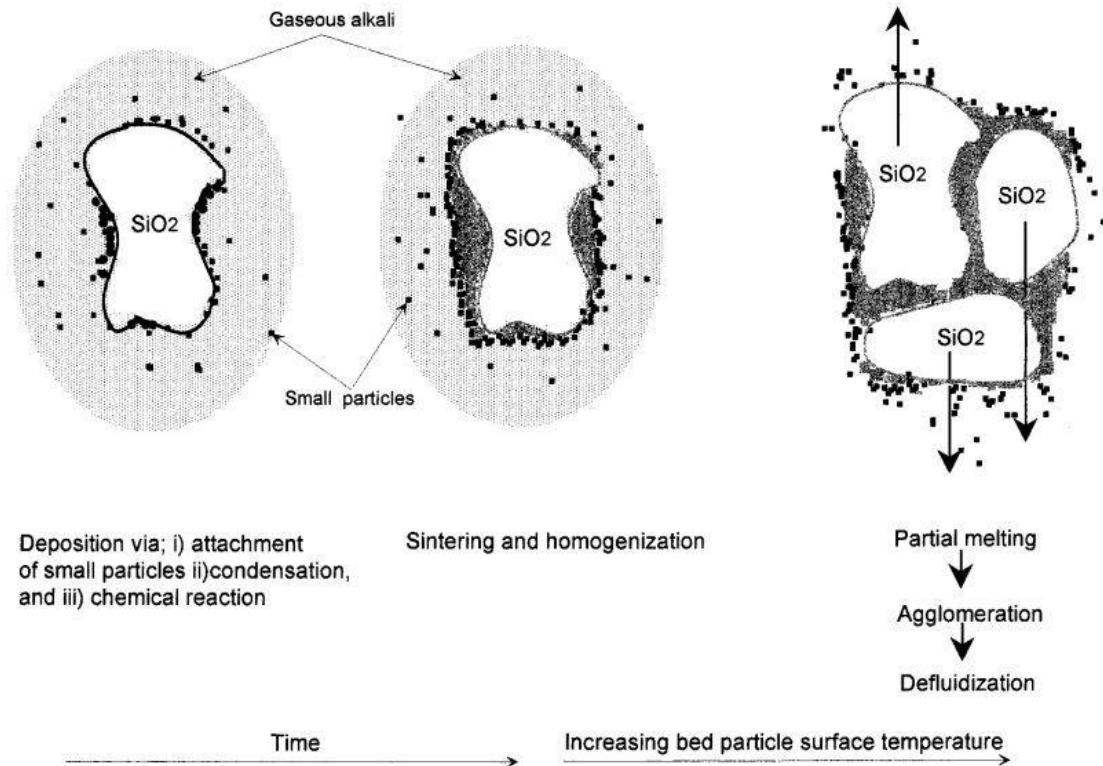


Figura 2.2 - Ilustração de subprocessos químicos importantes nos mecanismos de aglomeração em leito.

Fonte: Öhman *et al.* (2000)

Os mecanismos de sinterização ocorrem em sistemas onde há a possibilidade da formação de silicatos de baixo ponto de fusão, tais como os que resultam da reação do leito de sílica com as cinzas da combustão de biomassa, que apresenta componentes inorgânicos alcalinos, maioritariamente K e Na, que são uma das fontes de aglomeração em leitos de areia (Malte Bartels *et al.*, 2008). Efetivamente, quando materiais alcalinos e sílica se encontram no leito, podem formar silicatos de metais alcalinos que fundem às temperaturas típicas de combustão da biomassa, pelo que, em consequência, as partículas de areia ficam revestidas por uma camada viscosa, de que resulta a agregação de outras partículas, formando um aglomerado maior (Malte Bartels *et al.*, 2008). A formação de uma quantidade suficiente de revestimento em volta da partícula de leito para tornar notório o efeito da desfluidização requer um certo tempo de residência uma vez que depende da acumulação de cinzas com a referida composição. Por outro lado, a temperatura do leito exerce também um efeito marcado pois ao atingir o ponto de fusão das cinzas, a desfluidização sucede. Em conclusão é a temperatura do leito que determina se se forma o revestimento ou a fusão.

As forças adesivas de aglomeração incluem as forças de Van der Waals, forças coesivas e forças de capilaridade do material líquido (Wank *et al.*, 2001). As forças de separação incluem a força gravitacional, força de choque e força de arrasto. Segundo Llorente e Garcya (2005) e Zevenhoven-Onderwater *et al.* (2001), os métodos de previsão de aglomeração da cinza podem constar de:

- a) análises aos combustíveis;
- b) determinação das temperaturas de fusão, sinterização e aglomeração das cinzas do combustível.

No entanto, estes métodos laboratoriais analíticos são indicadores pouco representativos, uma vez que, as cinzas e a aglomeração à escala laboratorial têm uma composição diferente quando comparadas à escala industrial num reator de leito fluidizado por processos de gasificação ou combustão. As diferenças na composição podem ser explicadas tendo por base fatores envolvidos nas reações gás-sólido, particionamento das partículas ou re-condensação de vapores alcalinos nas cinzas volantes.

A areia constituída maioritariamente por sílica, não impede a aglomeração, mas materiais como caulino ou cal que são descritos como materiais que melhoram os processos de combustão em leito fluidizado por interagirem quimicamente com eutéticos de baixas temperaturas, aumentando assim a sua temperatura de fusão, diminuindo os problemas de aglomeração (Öhman e Nordin, 2000). Gauthier *et al.* (1999) e Liu *et al.* (2012) relataram que uma distribuição de tamanhos estreita pode também melhorar a estabilidade operacional, por exemplo, através da redução da separação do material do leito, e que uma distribuição de tamanhos larga pode aumentar a conversão química.

Outros estudos, como Kunii e Levenspiel (1991), Lin e Wey (2004) e Chou *et al.* (2012) referem que velocidades de gás elevadas reduzem o fenómeno de aglomeração uma vez que nessas condições há mistura completa do leito de areia. Com o aumento da velocidade de gás, a força de choque e a força de arrasto também aumentam, este aumento contraria o efeito da força de adesão, o que faz diminuir o risco de aglomeração. Ou seja, a probabilidade de aglomeração e desfluidização diminui com o aumento da velocidade do gás. A redução da velocidade operacional pode melhorar a qualidade de fluidização do material do leito e aumentar o contacto entre a biomassa e a areia.

2.3.3 MECANISMOS DE DESFLUIDIZAÇÃO

A maioria dos incidentes de formação de aglomerados, a temperaturas elevadas, são induzidos por reações químicas, a partir do qual as partículas coesivas são produzidas. Os exemplos típicos de aglomeração acontecem em processos de combustão ou gasificação de leitos fluidizados de carvão ou biomassa. Malte Bartels (2008) refere que é comumente aceite que os fenómenos de aglomeração em combustores e gasificadores, nos leitos fluidizados, são causados pela formação de cinza que por sua vez possui uma baixa temperatura de fusão e interage com os materiais do leito, o que significa que é necessário compreender-se as transformações que ocorrem na cinza durante a combustão ou gasificação.

A desfluidização é definida como qualquer condição em que um leito bem fluidizado perde a fluidização parcial ou totalmente. A desfluidização é acompanhada pela queda da pressão no leito, uma vez que a maior parte do fluido se escoia através dos canais maiores quando ocorre desfluidização do reator (Zevenhoven-Onderwater *et al.*, 2001).

As interações das cinzas do combustível ocorrem em condições normais de combustão ou gasificação e incluem a formação de silicatos fundidos a partir de Na, K, Ca e compostos de sulfato, e reações sólido-sólido. A presença de cinza num leito fluidizado a altas temperaturas promove a desfluidização a partir de materiais eutéticos com baixo ponto de fusão que formam uma fase líquida (Fryda *et al.*, 2008). Com o aumento da aglomeração no leito de sílica, a mistura fluidizada vai diminuindo, conseqüentemente a quantidade de materiais absorvida também diminui. De acordo com os resultados obtidos por Liu *et al.* (2012), a adição de Na pode resultar na formação de um material eutético de baixo ponto de fusão o que aumenta a adesão do material do leito.

Lin *et al.* (2011) descreveu que a concentração de cinzas de biomassa no leito diminui com o aumento da temperatura de operação e da concentração de Na presente. Por outro lado, a concentração de cinzas aumenta com o aumento da velocidade de gás. Com o aumento da temperatura há um aumento da propensão do Na para a produção de substâncias eutéticas de baixo ponto de fusão dando origem a aglomeração e desfluidização (Lin *et al.*, 2012).

Fryda *et al.* (2008) conclui que o mecanismo principal da desfluidização é a fusão do silicato de sódio dando origem a um líquido altamente viscoso.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A instalação experimental que suporta este trabalho foi projetada e articulada para a realização de um trabalho que teve por objetivo medir e interpretar a distribuição de produtos gasosos das reações de gasificação de carvão por ação de diversos agentes (CO_2 e O_2) num reator de leito fluidizado laboratorial em condições controladas

A operação do sistema consistia em adicionar cargas de carvão ao reator que eram sujeitas a reação de combustão (gasificação com oxigénio) em condições de temperatura e concentração de carvão e oxigénio previamente estabelecidas, monitorizando ao longo do tempo as diferentes variáveis (caudais, temperatura, pressão e concentração).

A calibração dos diferentes instrumentos de medida usados no trabalho foi efetuada recorrendo a misturas calibradas e a calibradores específicos.

3.1 MATERIAIS

O conjunto de materiais envolvidos nas reações químicas e físicas durante os processos de combustão em leito fluidizado inclui: o carbonizado, os gases e o próprio leito (areia de sílica).

3.1.1 LEITO DE AREIA

O leito usado no reator laboratorial de leito fluidizado foi preparado a partir de areia eólica fina colhida numa praia do sul de Portugal. Esta areia foi submetida a um processo de separação de tamanhos e caracterização conforme se encontra detalhado no capítulo 4.

3.1.2 CARBONIZADO

Carbonizado é o termo usado para definir o carvão após sofrer um processo de desvolatilização, e trata-se de um conjunto de materiais sólidos compostos fundamentalmente de carbono que diferem entre si em termos das propriedades físico-químicas e textura. O carbonizado utilizado teve toda a mesma origem e a sua caracterização e preparação estão descritas mais à frente no capítulo 4.

3.1.3 GASES

Este trabalho necessitou de diferentes gases para operação da instalação, gases para as reações químicas, gases de calibração de analisadores e gases para purgar os analisadores. Os gases estavam armazenados em garrafas e quando necessário aplicavam-se nas garrafas os redutores de pressão para uso destes.

As especificações dos diferentes gases usados vêm indicadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Especificações dos vários gases usados

Gás	Referência	Composição/Pureza	M [kg.kmol ⁻¹]	Fonte	Fornecedor
Oxigênio	O ₂ N50 Alphagaz	99,999%O ₂	32,00	Garrafa	AirLiquide
Dióxido de carbono	CO ₂ N48	99,998%CO ₂	44,02	Garrafa	AirLiquide
Árgon	Ar N50	99,999%Ar	39,94	Garrafa	AirLiquide
Azoto	N ₂ N45	99,995%N ₂	28,02	Garrafa/rede	AirLiquide
Ar reconstituído	AirR	21%O ₂ /79%N ₂	28,84	Garrafa/rede	AirLiquide
Ar comprimido	AirS	20,95%O ₂ /78,081%N ₂ / /0,93%Ar/0,039%CO ₂ /	28,9709	Compressor/rede	DAOUA

3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental usado neste trabalho é composto por um reator laboratorial de leite fluidizado borbulhante instalado num forno elétrico, um sistema de alimentação de gás reagente ao reator, um sistema de amostragem e análise de gás e um sistema de controlo e aquisição de dados.

Os ensaios de combustão de carvão foram realizados num reator à escala laboratorial de leite fluidizado (RLFZ). O uso da sílica como material de base para suporte ao leite apresenta vantagens de inocuidade face às reações em estudo e para os materiais do sistema reacional foi usado o aço refratário que é altamente resistente à oxidação a altas temperaturas (Matos, 1995).

O sistema reacional é composto pelo reator em si, a unidade de alimentação de gás, a unidade de alimentação de carvão, a unidade de exaustão, a unidade de aquecimento e a unidade de arrefecimento.

Na Figura 3.1 estão descritos os diferentes elementos constituintes do reator. Na placa superior existem três "*stuffing-box*" que suportam a sonda arrefecida de amostragem de gás, a sonda de temperatura e o tubo de exaustão. O lançamento das cargas sucessivas de carvão durante os ensaios era efetuado retirando temporariamente a sonda arrefecida de amostragem de gases.

A instalação experimental usada neste trabalho é uma infraestrutura que inclui analisadores de gases, garrafas de gás (calibração e reação), um reator laboratorial de leito fluidizado (RLFZ), um forno vertical de aquecimento elétrico (F1), uma unidade de comando e controlo de gás (UCC1) destinada a preparar a mistura gasosa reagente, uma unidade de controlo da temperatura do forno (UCF1).

A descrição mais pormenorizada do sistema completo encontra-se no trabalho de Matos (1995).

Legenda

- 1 - Tubo de quartzo
- 2 - Placa de distribuição
- 3 - Injectores
- 4 - Tubo de extensão
- 5 - Câmara de arrefecimento
- 6 - Placa de purga
- 7 - Placa de fundo
- 8 - Placa de topo
- 9 - Leito de partículas
- 10 - Tirante
- 11 - Mola de ajuste de aperto
- 12 - "stuffing box"
- 13 - Termopar
- 14 - Sonda de amostragem
- 15 - Tubo de exaustão
- 16 - Enchimento cerâmico
- 17 - Bloco cerâmico refractário
- 18 - Anel de borracha
- 19 - Anel de borracha
- 20 - Anel de amianto
- 21 - Circuito de água de arrefecimento

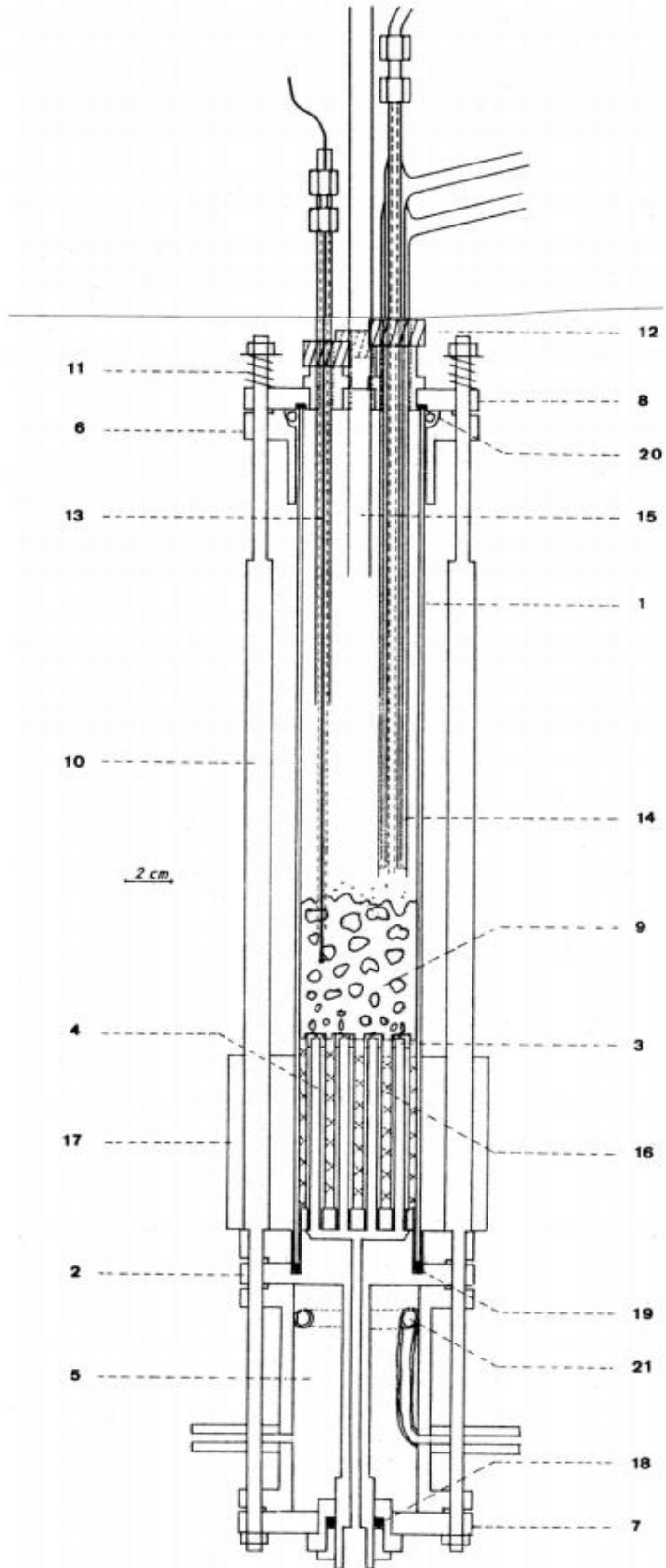


Figura 3.1 - Reator laboratorial de leito fluidizado (RLFZ). Fonte: Matos (1995)



Figura 3.2 - Sistema experimental utilizado para combustões em leito fluidizado

3.2.1 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

O reator utilizado é composto por um tubo cilíndrico de quartzo, colocado num forno de aquecimento elétrico, com 50 cm de altura e 50 mm de diâmetro útil, um "freeboard" com cerca de 25 cm de altura. A unidade de aquecimento do reator (forno vertical) é suportada numa estrutura de aço inox e apresenta uma baixa inércia térmica dada a sua construção em fibra cerâmica. A operação do forno era conduzida com o auxílio de um programador/controlador Shimaden SR25, por realimentação a partir de um termopar e operação remota pelo computador no âmbito do sistema que suporta o controlo da instalação e a aquisição automática de dados.

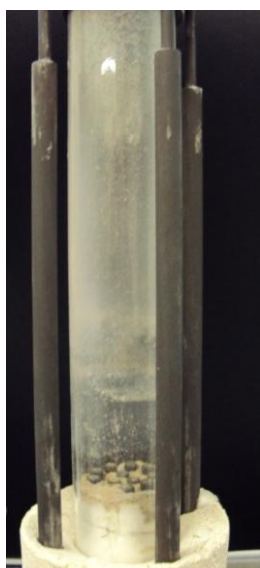


Figura 3.3 - Reator de leito fluidizado utilizado nos ensaios de combustão

3.2.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE GÁS

A unidade de alimentação de gás destina-se a preparar, medir e a controlar a admissão dos reagentes gasosos necessários às reações de combustão. A injeção de gás no reator dá-se através de uma placa com 12 injetores dotados de um orifício de 0,5 mm diâmetro cada, orientados no sentido de escoamento. A placa de purga (indicada com o número 6 na Figura 3.1) tem por objetivo minimizar a influência das eventuais fugas/entrada de ar através da adição de um caudal de gás inerte entre o tubo de quartzo e a placa de aço (Matos, 1995).

A mistura gasosa introduzida no reator era preparada numa unidade de alimentação de gás e era composta por uma Unidade de Comando e Controlo de gás (UCC1). A UCC1 tinha como objetivos (Matos, 1995):

- Propiciar o caudal de gás de arraste (N_2) necessário à fluidização;
- Preparar uma mistura estável em termos de caudal e concentração de O_2 e N_2 , de acordo com as especificações de cada ensaio de leito fluidizado;
- Permitir o ajuste de caudal a introduzir no reator e a sua caracterização (leitura da pressão de preparação de mistura e caudal) de acordo com as condições de cada ensaio;
- Manter um caudal mínimo de gás de purga no leito durante períodos de "by pass" com a finalidade de evitar entradas de ar;
- Desviar um caudal mínimo de gás para a placa de purga.

3.2.3 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE GÁS

O sistema de análise usado neste trabalho é composto por um conjunto de três analisadores automáticos de gás e por um conjunto de Unidades de Controlo e Distribuição de Gás (UCD's). Os analisadores de gás destinam-se a medir a composição de misturas de gases, nomeadamente os componentes específicos com interesse nas reações em estudo (O_2 , CO_2 e CO). As UCD's destinam-se a distribuir os vários tipos de misturas gasosas (amostra, zero e calibração) pelos vários analisadores em função da operação necessária. A UCD1 suporta a ligação das várias sondas de gás de amostragem para caracterização da composição de gás e pressão (Matos, 1995).

3.2.4 SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS

A operação da infraestrutura é feita automaticamente através de uma prévia programação de tarefas. A operação automática necessita de um computador dotado de *hardware* e *software* apropriados. A programação destinada a efetuar as operações de aquisição de dados e controlo da operação, foi desenvolvida em linguagem QuickBASIC, para ambiente MS-DOS. A programação foi desenvolvida/modificada à medida que as necessidades ou limitações assim o exigissem (Matos, 1995). A operação automática, a monitorização dos diferentes sensores/analisadores e o armazenamento da informação em tempo real, não dispensou a supervisão atenta.

3.3 CALIBRAÇÃO E PREPARAÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE

Para um funcionamento consistente do sistema de amostragem e análise utilizado no trabalho laboratorial foi necessário proceder à respetiva calibração.

O procedimento de calibração dos diversos instrumentos de medida inclui os rotâmetros, sensores de caudal mássico, os sensores de pressão e os analisadores automáticos de gás.

A medição da temperatura com termopares recorre à relação entre a temperatura da junção metálica e da força eletromotriz gerada, que se encontra tabelada para cada tipo de termopar. O sistema de aquisição automática permite a conversão da força eletromotriz para a respetiva temperatura. A realização prática de circuitos de medida com termopares faz uso da junção de referência à temperatura ambiente (Matos, 1995). O cálculo da temperatura requer alguns ajustes do circuito de compensação da junção fria, na placa de amplificação. Os erros envolvidos na medida da temperatura podem resultar de, por exemplo, muito ruído sobre os sinais nos cabos induzidos pela resistência elétrica de aquecimento.

O sensor de pressão utilizado é um sensor de pressão absoluta e sensível à pressão atmosférica. O ajuste de ZERO foi efetuado numa situação de baixa pressão atmosférica, possibilitando que o respetivo sinal analógico de saída fosse quase sempre positivo (Matos, 1995).

3.3.1 CAUDAIS DE GÁS

A medida de caudal de gás de reação foi efetuada com base quer em rotâmetros quer em sensores de caudal mássico.

3.3.1.1 ROTÂMETROS

Os rotâmetros são medidores de caudal constituídos por um tubo de vidro vertical que possui no interior um corpo flutuador que se move de acordo com o caudal na escala de leitura.

A calibração de rotâmetros da UCC1 consiste no estabelecimento de uma relação entre o caudal e a posição do respetivo flutuador. Essa curva foi estabelecida com o auxílio de um contador de gás húmido (Matos, 1995).

Na UCC1 estão colocados 3 rotâmetros, *FP1/4PP*, *FP1/8SS* e *FN1/8SS*, mas para o processo de combustão apenas foram usados dois, *FP1/4PP* e *FP1/8SS*. Para a calibração de cada um dos rotâmetros foi usado um modelo de regressão linear dado por (Matos, 1995):

$$v_s [L PTN.min^{-1}] = a_0 + a_1 h (Div) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Tabela 3.2 - Parâmetros de regressão das curvas de calibração dos rotâmetros na UCC1

Rotâmetro	Escala (Div)	Gás _{ref}	a0 (Lpm)	a1(Lpm.Div ⁻¹)
FP1/4 (PP)	70	Azoto	7,17E-02	0,1077
FP 1/8 (SS)	8	Árgon	-2,63E-01	0,1253

A calibração foi realizada com um contador gás de húmido, e expressa em condições de referência PTN (ref: $P_s = 101330 \text{ Pa}$ e $T_s = 273,15 \text{ K}$).

A calibração de um rotâmetro está dependente da temperatura e pressão de operação do rotâmetro e da composição gasosa utilizada.

O procedimento de cálculo do caudal de um rotâmetro a partir da sua curva de calibração (Matos, 1995):

- Ajustar as condições de utilização do rotâmetro, anotar a composição do gás (y_i), a posição do flutuador (Div) e as condições de operação do rotâmetro (P_r e T_r);
- Calcular o caudal de gás às condições de referência usando a Eq. 3.1 e os parâmetros de regressão constantes da Tabela 3.2;
- Calcular o caudal de gás, provavelmente diferente do gás de referência, às condições do rotâmetro usando:

$$v_r = v_s \sqrt{\frac{P_r T_s M_s}{P_s T_r M_r}} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde:

$$M_r = \sum(y_i M_i), \text{ com } i = \text{cada componente da mistura gasosa} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

- Calcular o caudal de gás às condições do processo em estudo (v_R , P_R , T_R) usando a equação derivada da equação dos gases perfeitos

$$v_R = v_r \frac{P_r T_R}{P_R T_r} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Para operar o sistema de combustão em leito fluidizado foi necessário ter os dois rotâmetros a operarem simultaneamente. O caudal total dos dois rotâmetros foi calculado pela soma aritmética dos caudais calculados para cada rotâmetro. A verificação da validade deste modelo de medida de caudal mostrou erros relativos de 3% a 5% para o caudal de operação de RLFZ. A pressão nos rotâmetros foi monitorizada e usada como indicador para detetar eventuais alterações do caudal.

3.3.1.2 CAUDALÍMETROS

Em paralelo com os rotâmetros, a UCC1 possuía um medidor eletrónico de caudal mássico de gás (gas mass flow meter - GMFM), monitorizando e registando ao longo de cada ensaio em paralelo com as concentrações gasosas e a temperatura, com a reta de calibração dada por

$$G_m = [0,1500 * 10^1 - 0,1554 * 10^1 V_j] x 10^{-3} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

3.3.2 SISTEMA DE ANÁLISE GASOSA

O conhecimento das curvas de resposta dos analisadores é essencial para verificar a validade do sistema. A resposta de um analisador a uma determinada concentração presente no reator está desfasada no tempo e sofre de distorção. Isto deve-se à distância entre o reator e o local de medida.

A calibração de um analisador gasoso é o conjunto de procedimentos para associar a resposta do aparelho (indicação digital ou analógica) à concentração de uma mistura gasosa.

A calibração dos analisadores de gás é feita acertando o *ZERO* do aparelho, um valor fixo de concentração conhecida (*CAL* ou *SPAN*) usando um gás puro (azoto, argón ou hélio) e uma mistura gasosa calibrada. Se o instrumento apresentar resposta linear, a calibração (*SPAN*) é feita com uma única mistura, caso contrario serão necessárias mais

misturas ou um sistema de diluição gasoso. A calibração deve ser feita com o aparelho quente e nas condições de serviço (Matos, 1995).

A calibração dos analisadores foi feita recorrendo a misturas binárias calibradas. Possuem resposta linear ou linearizada com a forma geral de calibração seguinte:

$$C_j[\%] = a_0 + a_1V_j \quad (\text{Eq. 3.6})$$

3.3.2.1 ANALISADOR DE OXIGÉNIO

A análise de concentração de oxigénio foi realizada com um analisador automático por um processo pneumoparamagnético com gamas de leitura de 0-25% até 0-1%. A resposta do detetor do analisador é linear pelo que é necessária uma equação de calibração que transforma o sinal recebido pelo detetor em concentração de O₂. Este analisador não exige a presença de gás de purga; o gás *ZERO* utilizado foi azoto; o SPAM foi efetuado com ar reconstituído (21% O₂). Na gama de 0-23%, a equação de calibração é dada por:

$$C_j[\%] = -9,886 * 10^{-2} + 2,489V_j \quad (\text{Eq. 3.7})$$

3.3.2.2 ANALISADOR DE DIÓXIDO DE CARBONO

A análise da concentração de CO₂ foi realizada por um analisador automático por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR). O aparelho utilizado primeiramente foi um analisador de duplo feixe, com três células de gamas de leitura de 2500 ppm, 2.5 % e 25 %, e uma atenuação por célula de 10000 ppm, 10 % e 100 %, repetidamente (Matos, 1995). A resposta do detetor do analisador não é linear pelo que é necessária uma equação de calibração que transforme o sinal recebido pelo detetor em concentração de CO₂. O gás de purga e gás *ZERO* utilizado foi o azoto. Na gama de 0-25%, a equação de calibração é dada por:

$$C_j[\%] = 0,6516 * 10^{-1} + 0,1786 * 10^1V_j + 0,8754 * 10^{-1}V_j^2 \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Nos últimos ensaios, houve uma avaria do analisador obrigando a determinar a concentração de CO₂ por balanço mássico ao oxigénio, ou seja, pela diferença entre a concentração de entrada de O₂ e a concentração de saída dos gases CO e O₂.

3.3.2.3 ANALISADOR DE MONÓXIDO DE CARBONO

A análise de CO foi realizada automaticamente por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR). A análise da concentração é feita de forma idêntica ao analisador de CO₂. Possui uma gama de leitura de 100 ppm e 1% com atenuações de 500 ppm e 1000 ppm e de 5% e 10% respetivamente (Matos, 1995). Na gama de 0-5%, a equação de calibração é dada por:

$$C_j[\%] = -0,1719 * 10^{-1} + 0,9377V_j \quad (\text{Eq. 3.9})$$

3.4 OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO

A operação do sistema reacional diz respeito ao conjunto de procedimentos de ensaio dos reatores incluindo a medida das condições operacionais conducentes à determinação da velocidade de reação química.

3.4.1 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

O reator de leito fluidizado foi levado às temperaturas de ensaio por um forno elétrico externo (ensaios de 700°C até 905°C) e posteriormente injetado com uma mistura de O₂/N₂ com diferentes concentrações, em ocasiões distintas. Durante cada ensaio foram adicionadas porções de biomassa até o leito desfluidizar por completo, obrigando a parar o sistema. Foram analisadas diferentes condições de operação como temperatura de operação e de combustão, velocidade de gás à entrada e concentração de O₂ e N₂.

3.4.1.1 AQUECIMENTO

Durante os ensaios de combustão de carvão, o aquecimento/arrefecimento do forno foi feito por etapas descendentes e ascendentes, de acordo com as especificações do ensaio. Nos ensaios em que o reator estava a uma temperatura superior à pretendida, a maneira de arrefecer o reator era esperar que este diminuísse de temperatura. Normalmente, como o ensaio anterior era de combustão de carvão em leito fluidizado, a temperatura do reator não diminuía até à indicada, uma vez que a temperatura do leito

era superior à temperatura de operação. Ou seja, o ensaio seguinte iniciava-se com uma diferença de temperatura de cerca de 20 °C.

Ao fim de cada ensaio de fluidização/desfluidização o reator era deixado a arrefecer até ao dia seguinte, deixando o sistema reacional todo desligado, inclusive as garrafas de gás, a água de arrefecimento era mantida a circular, as sondas de amostragem eram retirados do reator.

3.4.1.2 PREPARAÇÃO E OPERAÇÃO DO LEITO FLUIDIZADO

A preparação do reator para a realização de ensaios incluía a carga do reator com leito de partículas de areia.

A alimentação do reator com areia de sílica era feita antes do início de cada ensaio de combustão, com o reator a frio. Adicionava-se cerca de 150 gramas de leito, recorrendo a um funil de vidro, que correspondiam a uma altura de leito de cerca de 47mm. A granulometria de leito usada durante os ensaios, com diâmetro compreendido entre 180-355 µm, foi selecionada de forma a garantir que o caudal de gás fosse o mais pequeno possível, mas suficiente para assegurar um certo excesso relativamente ao valor mínimo que o sistema de amostragem e análise gasosa necessita, e permitindo ainda uma boa fluidização do leito sem risco de elutriação das partículas.

De seguida o reator era posicionado no forno, ligados os tubos do circuito de arrefecimento do reator e da sonda de amostragem de gás, ligada a alimentação da mistura gasosa reativa, e posicionados o termopar e o circuito "*stuffing box*" da placa superior do reator; a sonda de temperatura encontrava-se imersa no leito.

Em seguida procedia-se ao aquecimento do reator até atingir a temperatura desejada para o ensaio de combustão.

A alimentação do reator com as cargas de carbonizado, para a realização dos ensaios de combustão, era realizada através da "*stuffing box*" de suporte à sonda de gás pela placa superior (indicada com o número 8 na Figura 3.1), antecedendo o início do ensaio e a instalação da sonda arrefecida.

A alimentação ao reator foi feita por cargas sucessivas de carvão previamente pesado e desvolatilizado (carbonizado), interrompendo o processo de fluidização a decorrer a alta temperatura (*stand by*), e adicionadas através da "*stuffing box*" de exaustão com auxílio de um funil de vidro, sobre o leito aquecido.

A sonda arrefecida era colocada cerca de 2 cm acima da superfície do leito; mais tarde concluiu-se que havia a captação de partículas de carbonizado e de fuligem (*soot*) que se acumulavam no “*plug*” de lã cerâmica que serve de filtro de partículas à sonda arrefecida de gás.

Ao contrário das duas primeiras séries de ensaios, na terceira série a adição de gás reativo (com oxigênio) era precedida de uma fluidização durante alguns segundos com gás inerte, e depois, coincidindo com o início do ensaio propriamente dito, o leito era fluidizado com a mistura reacional pretendida para o ensaio. Em alguns dos ensaios havia o reajustamento da concentração de gás reativo a determinada altura do ensaio para poder eliminar a carga de carbonizado. Um ensaio era dado como concluído após a combustão total do carbonizado adicionado.

Logo de seguida, retirava-se a sonda arrefecida, fazia-se o ajuste da temperatura, do caudal e da concentração de O₂ (se fosse caso disso). Uma vez ajustadas as condições de ensaio procedia-se à adição de nova carga de carbonizado.

Os ensaios eram dados como concluídos quando ocorria a falha da fluidização, procedendo-se assim ao respetivo arrefecimento da unidade reacional.

Quando o reator se encontrava frio recolhia-se o leito usado que era peneirado para separar uma quantidade razoável de leito aglomerado para análise, e guardado em copos de plástico vedados (aglomerados) ou em sacos de plástico (leito usado), para posterior análise de XRF (X-Rays Fluorescence Spectroscopy - fluorescência de raios-X), SEM (*Scanning Electron Microscopy* - microscopia eletrónica de varrimento), EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy* - espectrometria de energia dispersiva de raios-X) e XPS (*X ray Photoelectron Spectroscopy* - espectroscopia de foto-eletrões de raios-X), de forma a estudar a distribuição dos vários elementos responsáveis pelo fenómeno de aglomeração.

3.4.2 CAUDAIS DE OPERAÇÃO

Os caudais de gás *AMOSTRA* e gás *ZERO* foram ajustados de forma a fornecerem as concentrações previamente estipuladas (ver Tabela 3.4). Neste trabalho laboratorial usou-se um caudal de 4 g.min⁻¹ como já foi referido, e foi operado pela UCC1.

3.4.3 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA

O conjunto de operações de preparação do sistema analisador inclui a ligação pneumática entre as várias unidades do sistema analisador e do sistema reacional, a instalação e ligação das sondas de amostragem e termopares, a ligação dos sinais de saída dos analisadores ao sistema de aquisição automática de dados, a ligação do sistema de comando automático ao sistema analisador; a articulação do sistema reacional ao sistema analisador inclui a instalação de um número de sondas de amostragem de gás e de termopares adequado, e ainda a ligação da UCC1 ou UCC2 ao sistema de comando automático, destinadas à operação do reator (Matos, 1995).

O gás a amostrar foi aspirado, e arrefecido pela passagem de água corrente através da sonda, e para evitar a entrada de poeiras na sonda colocou-se um pouco de lã cerâmica na extremidade da sonda (Matos, 1995). O caudal de gás amostrado nesta era de cerca de $1.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, necessariamente inferior ao caudal através do reator.

O sistema analisador usado neste trabalho é composto por três analisadores automáticos de gás de CO_2 , O_2 e CO , e por um conjunto de Unidades de Distribuição de Gás (UCD's). Os analisadores de gás destinavam-se a medir a composição de misturas de gases, nomeadamente o componente específico com interesse, de acordo com cada analisador e sua gama de leitura. As UCD's destinam-se a distribuir os vários gases (*AMOSTRA, ZERO E CALIBRAÇÃO*) pelos vários analisadores. Os caudais dos analisadores dependem do caudal de operação do reator e do caudal necessário para cada analisador. Nos ensaios laboratoriais que serviram de base a este trabalho foi possível obter as medições dos três analisadores em conjunto (Matos, 1995).

3.4.4 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

As variáveis operatórias medidas durante os ensaios de combustão em leito fluidizado incluíram: (a) a temperatura e a pressão de preparação da mistura gasosa de reação; (b) a temperatura e a pressão no leito fluidizado; (c) os caudais mássicos de entrada dos gases de reação e a composição das misturas gasosas de entrada e de saída do reator em termos de CO_2 , CO e O_2 .

A medida da temperatura foi obtida recorrendo a três termopares instalados em diferentes posições: um destinado a controlar o forno colocado no espaço entre a resistência do forno e o reator; outro, colocado na mesma posição destinado a servir de

referência ao sistema de aquisição de dados; o último destinado à leitura da temperatura do leito, colocado dentro do próprio reator, cerca de 2,5 cm abaixo do nível do leito.

Os perfis de temperatura e de concentração gasosa ao longo do tempo para cada um dos ensaios foram monitorizados e registados num PC através de um sistema de controlo e aquisição automática de dados.

Para seleccionar a medida da pressão, bem como a amostragem gasosa nos diferentes locais, recorreu-se à Unidade de Controlo e Distribuição 1 (UCD1). Para controlo da operação dos analisadores de gás e medida da composição (gás amostra, zero e de calibração) recorreu-se às Unidades de Distribuição de Gás 2 e 3 (UCD 2 e UCD3) (Matos, 1995).

A mistura gasosa reagente foi preparada através de uma mistura de N_2 com O_2 , ajustando o caudal de cada um dos componentes de modo a obter uma concentração em O_2 previamente estabelecida. Cada um dos caudais foi ajustado com auxílio dos rotâmetros de precisão instalados na UCC1. Nas condições dos rotâmetros, a soma dos dois caudais era de cerca de $4 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, não permitindo operar com partículas de carbonizado com diâmetro inferior a $500 \mu\text{m}$, por risco de elutriação.

3.4.5 PROGRAMAÇÃO DAS OPERAÇÕES

O controlo da operação do sistema reacional e do sistema de amostragem foi realizado por um conjunto de programas desenvolvidos em QuickBASIC e articulados entre si. Para este efeito o sistema dispunha de um conjunto de informações previamente preparadas e armazenadas na forma de ficheiros de dados, contendo o programa de temperaturas para os diferentes ensaios, os dados das calibrações dos diferentes instrumentos de medida e as características de cada ensaio a realizar (operador, massa de carbonizado, posição das boias dos rotâmetros, granulometrias, massa de carbonizado, analisadores em serviço, tempo de ensaio, etc.). Estes programas incluíam o programa de inicialização, com a entrada de dados gerais pelo operador, um programa de seleção de temperaturas do forno, um programa de gestão do aquecimento do reator e da respetiva monitorização e o programa responsável pela aquisição dos dados a cada temperatura de ensaio seleccionada para cada ensaio propriamente dito.

3.4.6 AQUISIÇÃO E REGISTO DE DADOS

A informação registada antes e durante cada ensaio respeitava as condições de ensaio e os resultados das análises que eram guardados pelos referidos programas num ficheiro de dados (*DADOS.DAT*), nomeadamente: tipo de reator, enchimento, condições de operação (posição de cada flutuador no rotâmetro, caudal, massa de carbonizado e de leito, granulometrias, temperaturas, pressão, etc.), as sondas utilizadas, as séries temporais respeitantes às medidas efetuadas pelos diferentes sensores/analísadores de gás (ver extrato de um ficheiro de dados no Anexo B).

3.5 CONDIÇÃO DE DESFLUIDIZAÇÃO

A adição de cargas sucessivas de carbonizado faz com que haja a acumulação de cinzas no leito, sendo que algumas poderão ser elutriadas como volantes a acompanhar os gases de exaustão.

A realização dos ensaios era geralmente efetuada partindo de um leito de partículas novo e realizando ensaios sucessivos com cargas de carbonizado, até registar a incapacidade de fluidização do leito.

A quantidade de cinzas produzidas por efeito (x_{zdp}) da combustão de uma massa de carbonizado (m_c) e eventualmente acumulada na massa de partículas do leito (m_p) pode ser calculada a partir de

$$x_{zdp} = \frac{m_c}{m_p} \frac{1}{x_v} w_{zc} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

em que x_v é a fração de voláteis no carvão vegetal e w_{zc} é o teor de cinzas no carvão, medidos experimentalmente (ver Tabela 4.3).

Naturalmente que a equação anterior se aplica de forma acumulada a uma série de ensaios sucessivos de combustão de carbonizado até à condição de aglomeração e desfluidização.

3.6 ESPECIFICAÇÕES DOS ENSAIOS

Os ensaios laboratoriais de combustão em leito fluidizado realizados podem ser divididos em 3 séries, sendo que a taxa de alimentação do reator com carbonizado dependeu das características do leito, ou seja, da capacidade para fluir e das condições previamente estabelecidas.

1. Na primeira série foram realizados dois ensaios distintos de fluidização até à desfluidização total do sistema, usando como leito areia de sílica com diâmetro compreendido entre 250-355 μm . Os principais objetivos foram estudar o comportamento da temperatura durante o processo de combustão em leito fluidizado, o comportamento do leito face à diminuição gradual da temperatura de operação entre amostragens e o fenómeno de desfluidização. Nos dois ensaios, elevou-se, primeiramente, a temperatura do leito até 900°C por meio de um forno elétrico externo. Uma vez a 900°C, carregou-se o reator com cerca de 1 g de carbonizado e injetou-se ar seco, dando início à combustão em leito fluidizado (~21% O₂, ~79% N₂). No fim de cada combustão, diminuiu-se a temperatura do forno em incrementos de 50 ° até se atingir os 700 °C no primeiro ensaio e 650 °C no segundo ensaio (900°C, 850°C, 800°C, 750°C, 700°C, 650°C), repetindo a adição de 1 g de carbonizado antes de cada combustão, até à desfluidização completa do leito. Nos dois ensaios mantiveram-se os diâmetros de carvão.
2. Na segunda série foram realizados 3 ensaios de fluidização, com temperaturas distintas e constantes, até à desfluidização total do sistema (900°C, 800°C e 700°C). Nesta séries usou-se um leito de diâmetro 250-355 μm e partículas de carbonizado de diâmetro variável nas diferentes amostragens de cada ensaio. Os principais objetivos foram estudar o comportamento da temperatura de combustão em leito fluidizado, o comportamento do leito face à variação do diâmetro de carbonizado nas várias alimentações ao leito e nas condições pré-estabelecidas. Nestes ensaios foram adicionadas porções de 1g de carvão em cada amostragem até à desfluidização completa do leito fluidizado. O gás de combustão usado foi ar seco, como na primeira série de ensaios, (~21% O₂, ~79% N₂).
3. Na terceira série foram realizados 4 ensaios de fluidização, até se obterem condições de desfluidização, a temperaturas constantes (905°C, 880°C e 780°C) com um leito de diâmetro inferior ao usado nos ensaios anteriores, 180-250 μm , e carbonizado de diâmetro variável (500-2800 μm), adicionado nas diferentes amostragens de cada ensaio. Nesta série houve a preocupação de se envolver as

partículas de carbonizado antes do processo de combustão propriamente dito, possibilitando assim condições "homogéneas" durante o processo e em todo o leito fluidizado.

Nos dois primeiros ensaios, realizados a temperaturas constantes (905°C, 880°C), recorreu-se a concentrações de oxigénio à entrada do leito menores que as usadas anteriormente, ~11% O₂. Nos dois últimos ensaios (880°C, 780°C) usou-se uma condição com concentrações de oxigénio menores que as indicadas anteriormente, ~5% O₂, mas apenas nos 20 minutos iniciais do processo de combustão, e posteriormente, com o ajuste dos caudais, injetou-se uma condição normal de combustão (~21% O₂, ~79% N₂). Os principais objetivos foram estudar o comportamento da temperatura de combustão em condições de 11% e 5% de O₂ no leito fluidizante, o comportamento da temperatura e do leito face ao envolvimento das partículas de carbonizado no leito antes da combustão e o fenómeno de desfluidização nas condições descritas. Uma vez que a fração de oxigénio disponível para a combustão foi inferior a 21%, foram adicionadas porções de 5g de carvão em cada amostragem até à desfluidização total do leito.

Na Tabela 3.3 encontram-se descritos, de uma forma muito simplificada, os ensaios das primeiras séries de resultados.

Tabela 3.3 – Descrição geral das séries de ensaios de combustão

	T operação [K]	Ø areia[µm]	m leito [g]	Ø carvão [µm]	m carvão [g]	Condição de operação
1ª Série	1173 – 923	250 – 355	150	500 – 710	1	21% O ₂
	1173 – 973	250 – 355	150	1000 – 1400	1	21% O ₂
2ª Série	973	250 – 355	150	500 - 2800	1	21% O ₂
	1073	250 – 355	150	500 – 2000	1	21% O ₂
	1173	250 – 355	150	500 – 2000	1	21% O ₂
3ª Série	1153	180 – 250	150	500 – 2800	5	11% O ₂
	1178	180 – 250	150	500 – 1400	5	11% O ₂
	1053	180 – 250	150	500 – 2800	5	5% O ₂ , 21% O ₂
	1153	180 – 250	150	500 – 2800	5	5% O ₂ , 21% O ₂

Para se garantirem as concentrações de oxigénio necessárias às condições estabelecidas para os diferentes ensaios, foram calculados os caudais (altura do flutuador) dos rotâmetros que permitissem essas mesmas condições, dentro da gama de operação dos sensores de caudal mássico. O cálculo teve por base o caudal de entrada

estabelecido de cerca de $4 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ e a concentração de oxigênio para cada série de ensaios. Os valores calculados estão resumidos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Alturas dos flutuadores (Div) nos rotômetros para cada série de ensaios

Rotômetro	21% O ₂ / 79% N ₂	11% O ₂ / 89% N ₂	5% O ₂ / 95% N ₂
FP 1/4PP	40	24	25
FP 1/8SS	-	4,6	3,2

Foi também objetivo do trabalho determinar as condições que proporcionavam a desfluidização, nomeadamente a massa de carbonizado ensaiada e a temperatura dos ensaios; a deteção da desfluidização foi monitorizada durante as amostragens recorrendo à análise do comportamento da temperatura e da composição juntamente com a análise visual. Quando a desfluidização sucedia, o ensaio era interrompido e o reator arrefecido para substituição do leito. Desta forma foi possível realizar muitos dos ensaios de combustão com réplicas.

3.7 ANÁLISE DE CONSISTÊNCIA

Tendo em vista monitorizar a consistência da informação obtida (caudais e composição), foi elaborado o balanço mássico ao reator de modo a permitir verificar, a partir dos gases de combustão, se a quantidade de carbono adicionada ao reator era idêntica à massa de carbono final presente nos produtos de combustão.

$$n_C = G_{m,in} \frac{1}{M_{G,in}} y_{N_2,in} \left[Y'_{CO_2,out} + Y'_{CO,out} \right] \quad (\text{Eq. 3.11})$$

onde:

$$M_{G,in} = \sum (y_i M_i)_{in} \quad \text{com } i=N_2, O_2 \quad (\text{Eq. 3.12})$$

$$Y'_{i,out} = \frac{y'_{i,out}}{y'_{N_2,out}} \quad \text{com } i=CO_2, CO, O_2, N_2 \quad (\text{Eq. 3.13})$$

$$y'_{N_2,out} = 1 - \sum y'_{i,out} \quad \text{com } i=CO_2, CO, O_2, \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Em que $G_{m,in}$ é o caudal mássico de gás à entrada do reator monitorizado pelo sistema funcional; $y_{N_2,in}$ a fração molar de N_2 à entrada do reator que depende das condições de operação previamente estipuladas para o respetivo ensaio; e $y_{i,in}$ a fração molar dos gases que compõem a mistura de entrada monitorizados pelo sistema de análise gasosa (O_2 e N_2).

$$m_c = n_c M_c \frac{2}{60} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

$$G_{m,out} = G_{m,in} \frac{1}{M_{G,in}} y_{N_2,in} \sum Y'_{i,out} M_{G,out} \text{ com } i=CO_2, CO, O_2, N_2 \quad (\text{Eq. 3.16})$$

onde:

$$M_{G,out} = \sum (y'_{i,out} M_i)_{out} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Sendo $y'_{i,out}$ a fração molar dos gases presentes na mistura de saída do reator monitorizados com o sistema de análise gasosa.

4 CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS

O desempenho de um reator de leito fluidizado, num dado instante, é condicionado pelas condições de operação, nomeadamente a temperatura, o caudal e composição do gás, composição orgânica e inorgânica do combustível, as propriedades dos materiais que compõem o leito, e ainda depende do histórico da operação.

Tendo em conta os objetivos deste trabalho, nesta secção será apresentada a caracterização dos sólidos do reator, quer do carbonizado quer do leito utilizados nos ensaios, através da análise imediata e elementar, caracterização química (XRF, EDS, XPS) e morfológica (SEM).

As amostras recolhidas foram preparadas e analisadas por XRF nos equipamentos do Departamento de Geociências e analisadas no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Uma outra série de amostras foram preparadas no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e analisadas por EDS, SEM e XPS no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

4.1 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SÓLIDOS

Para a análise e caracterização dos materiais sólidos usados neste trabalho, foram recolhidas diferentes amostras antes e após os ensaios, entre as quais: leito virgem, carvão virgem, leito usado, leito aglomerado, carbonizado atacado com O₂ a 11% e cinza de carbonizado tratada a 505 °C e 1100 °C.

A análise imediata inclui a determinação ponderal da humidade, das cinzas e dos voláteis. As normas de base utilizadas para realização destas análises foram DEN/TS14774-1 (teor de humidade) e CEN/TS14775 (conteúdo em cinzas). As normas não foram seguidas à risca, ou seja, adaptaram-se de acordo com o necessário, tendo em atenção o material disponível e o material a analisar. As adaptações encontram-se descritas no Anexo A.

A análise XRF (análise de fluorescência de raios-X) é uma de análise qualitativa e quantitativa da composição química das amostras e consiste na exposição das amostras

sólidas (ou líquidas) a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra.

A análise SEM (*Scanning Electron Microscope*) é uma técnica que permite uma visão sobre o aspeto exterior de uma partícula, isto é, da topografia da superfície externa. A técnica consiste na irradiação de eletrões na superfície da partícula e posteriormente analisada a emissão de eletrões de baixa energia que têm a particularidade de fornecer contraste topográfico.

A análise EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) é uma técnica de caracterização microscópica de materiais. Esta tecnologia permite aceder a todos os elementos de número atómico superiores ao sódio. Dependendo da energia do feixe incidente, a análise EDS permite obter informação de cerca de 10 µm de profundidade dependendo da energia do feixe de incidência. As técnicas atuais de EDS conseguem discriminar a composição de áreas de observação de apenas alguns micra de diâmetro.

A análise XPS (*X ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica instrumental de análise química que fornece a composição elementar e informação sobre as ligações químicas com outros elementos na partículas. Para o efeito a amostra é irradiada com raios-X de baixa energia que dão origem a eletrões emitidos pelos átomos da superfície que vêm dotados de um espectro de energias característicos dos elementos químicos da superfície e das ligações em que o elemento se encontra envolvido. A área desses picos é uma medida de abundância relativa do elemento respetivo, enquanto que a forma e a posição do pico no espectro de energias reflete o elemento químico e as ligações com outros elementos. Esta técnica analítica acede a cerca de 10 nm de espessura do sólido a camada da partícula e possui um limite de deteção típico de 0,1% (Matos, 1995).

As características estruturais e textura da superfície das partículas reativas é avaliada a partir da observação das interações de radiações ou eletrões com a superfície da partícula. Este tipo de análise ocorre em condições de alto vácuo ou até mesmo ultra vácuo (até 10^{-10} Pa).

A nomenclatura utilizada nas diferentes amostras encontra-se discriminada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Nomenclatura das amostras utilizadas para análise SEM/EDS

Nomenclatura	Designação
A	Areia virgem
B	Areia contaminada (aglomerados) (T=900 °C)
C	Areia contaminada (aglomerados) (T=700 °C)
D	Cinza de carvão (T=550 °C)
E	Leito contaminado a 7% de O ₂
F	Cinza de carvão (T=1100 °C)
G	Carvão virgem desvolatilizado
H	Carbonizado atacado com 11% de O ₂

Na figura seguinte é possível ver como as amostras foram dispostas sobre os respetivos suportes para as análises já referidas.

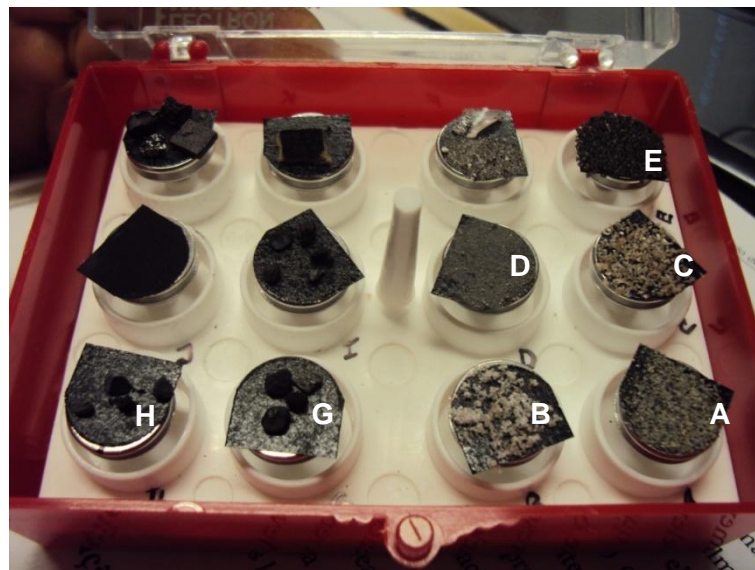


Figura 4.1 - Representação das amostras dispostas nos suportes gráficos para análises SEM/EDS

4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CARBONIZADO

Carvão é o termo comum usado para definir um conjunto de materiais sólidos compostos maioritariamente por carbono. As características físico-químicas distinguem os variados tipos de carvão existentes, neste caso, o carvão utilizado neste trabalho teve origem vegetal.

4.2.1 PREPARAÇÃO DE CARBONIZADO

O primeiro processo que o carvão sofreu foi a diminuição do seu tamanho original, isto é, triturado manualmente com ajuda de um martelo e posteriormente num moinho de martelos (RETSCH, SK1) com um crivo de 5 mm. De seguida a mistura resultante do processo de trituração foi sujeita a um processo de separação por crivagem manual recorrendo a peneiros (RETSCH, $\phi 200 \times 50$ mm) em aço inox e malha quadrada com os seguintes valores: 2,800; 2,000; 1,400; 1,000; 0,710; 0,500; 0,355; 0,250 e 0,180 mm. Depois de separadas, as diferentes granulometrias foram armazenadas em sacos de plástico fechados. Ainda nos crivos, as amostras foram sujeitas a uma limpeza das poeiras com ar comprimido.

Antecedendo a realização dos ensaios, cada uma das granulometrias de carvão vegetal foi sujeita a um processo de aquecimento em gás inerte com o intuito de remover a humidade e os voláteis ainda presentes (desvolatilização), dando assim origem às amostras de carbonizado que após arrefecimento em azoto eram guardadas hermeticamente. O processo foi realizado num tubo de quartzo ($\phi 10$ mm) com uma atmosfera de azoto e instalado num forno elétrico tubular dotado de um controlador programável (EUROTHERM, mod.818P) e uma unidade de regulação de potência (EUROTHERM) que permitiu controlar a temperatura do processo de desvolatilização (Matos, 1995). O processo foi realizado com pequenas quantidades de carvão, cerca de 6 gramas por cada desvolatilização, e iniciava-se à temperatura ambiente, programando o forno para os 600°C, quando este atingia a temperatura pré-programada, aumentava-se para 900°C, e permanecia nesta temperatura cerca de 15 minutos. Este procedimento é necessário pois, durante a adição direta ao reator de leito fluidizado a operar a elevadas temperaturas, a taxa de aquecimento na partícula seria tão grande que poderia libertar vapor de água e eventualmente voláteis com violência, e ocasionar a fragmentação das partículas e a perda destas por arraste das porções mais finas para fora do reator.

Para este trabalho foram utilizadas apenas as granulometrias de carbonizado superiores a 500 μm uma vez que, durante uma combustão, e para diâmetros menores, há elutriação das partículas, perdendo-se assim material. A elutriação ocorre quando a velocidade terminal das partículas é menor que a velocidade de fluidização.

Para as análises de XRF, as amostras de leito virgem, leito usado, leito aglomerado e cinza de carbonizado tiveram que sofrer primeiramente um tratamento mecânico de moagem num moinho de ágata de forma a que as amostras ficassem em pó. Sendo que

a cinza de carbonizado foi obtida de acordo com processo descrito no Anexo A. Depois de trituradas, as amostras foram sujeitas a 700 rpm durante 2 minutos.

As amostras analisadas pelas técnicas SEM e EDS incluíram o leito virgem, o leito usado, o leito aglomerado, o carbonizado virgem e o carbonizado atacado com oxigénio. Algumas amostras de carbonizado foram sujeitas a um processo de corte/fratura das partículas de carbonizado (granulometria compreendida entre 2,000-2,800 mm) com o intuito de se observar o seu interior.

As amostras analisadas usando a técnica XPS foram o leito de areia virgem e o leito aglomerado, que foram submetidas a alto vácuo durante algumas horas antes da análise propriamente dita.

Para análises de SEM/EDS e XPS, as amostras foram previamente colocadas sobre fita adesiva de carbono onde se fixavam as partículas, e de seguida foram sopradas já colocadas nos suportes para remover o excesso de partículas finas e soltas.

4.2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CARBONIZADO

A caracterização do carbonizado usado nos ensaios de combustão é importante sob o ponto de vista quer da reação química quer do comportamento hidrodinâmico no reator de leito fluidizado.

A adição de cargas de diferente granulometria corresponde a diferente número de partículas por unidade de massa. A partir de uma contagem visual foi possível obter uma estimativa do número de partículas numa grama de carbonizado para as diferentes granulometrias.

Tabela 4.2 – Número de partículas por unidade de massa de carbonizado

Ø Carbonizado (µm)	Nº partícula/g
1400-2000	1011
1000-1400	2341
710-1000	6501
500-710	16917

A análise próxima do carvão vegetal usado nos ensaios é dada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Análise próxima do carvão vegetal usado nos ensaios (média de 3 réplicas)

Análise próxima	Carvão vegetal
Teor de humidade (%btq)	9,0
Teor de cinzas (%bs)	5,7
Teor de voláteis (%bs)	33,6

Uma estimativa da composição elementar do carbonizado é dada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Análise elementar estimada do carbonizado

Análise elementar (%bs)	Carbonizado*
C	91,0
H	0,56
N	0,50
S	1,22
O	0,98
Cinza	5,74

*Nota: A caracterização elementar apresentada foi obtida de Matos (1995) para um carbonizado semelhante

A caracterização de algumas propriedades do carbonizado relativas à transferência de massa para as partículas reativas foi efetuada por estimativa baseada na bibliografia.

Tabela 4.5 - Caracterização das partículas de carbonizado

Propriedade	Carvão vegetal	Ref
Esfericidade, ϕ_c [-]	0,80	Estimativa
Porosidade, χ_c [%]	58,8	Matos, 1995
Densidade aparente, ρ_p [g.cm ⁻³]	0,76	Matos, 1995
Densidade verdadeira, ρ_s [g.cm ⁻³]	1,85	Matos, 1995

4.2.2.1 ANÁLISE SEM

A morfologia interna e externa das partículas de carbonizado que serviram nos ensaios de combustão foram analisadas recorrendo à tecnologia SEM. A partícula de carbonizado apresenta uma superfície bastante irregular e pode-se observar nas imagens seguintes onde estão representadas fotografias da partícula de carbonizado.

A imagem da Figura 4.2 mostra a superfície de uma partícula de carbonizado desvolatilizada, onde se podem ver os poros e formato da partícula. Como já foi referido, as partículas de carvão não são esféricas e possuem bastantes poros.

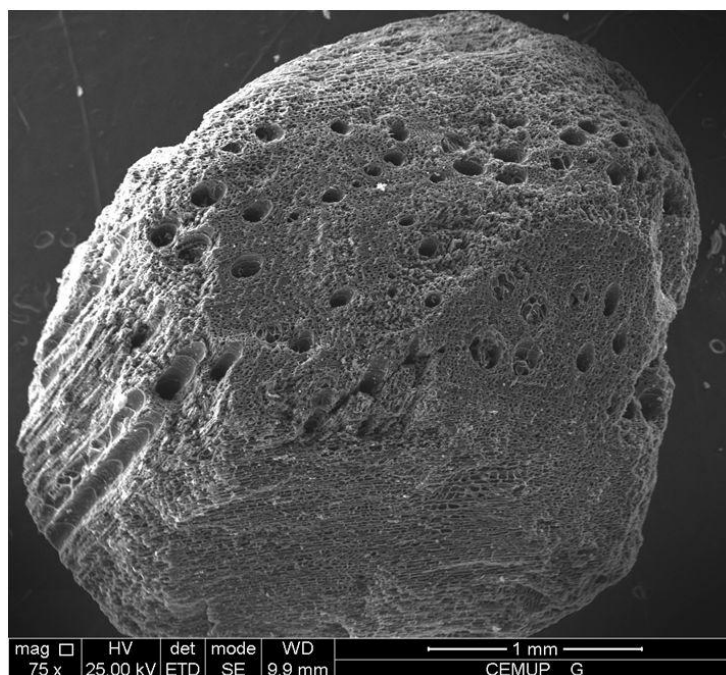


Figura 4.2- Análise SEM da visão geral de uma partícula de carbonizado (amostra G)

Pelo pormenor da superfície externa da partícula de carbonizado, Figura 4.3, afirma-se que é bastante porosa, com superfície irregular que pode ter resultado das fraturas que sofreu na sua preparação.

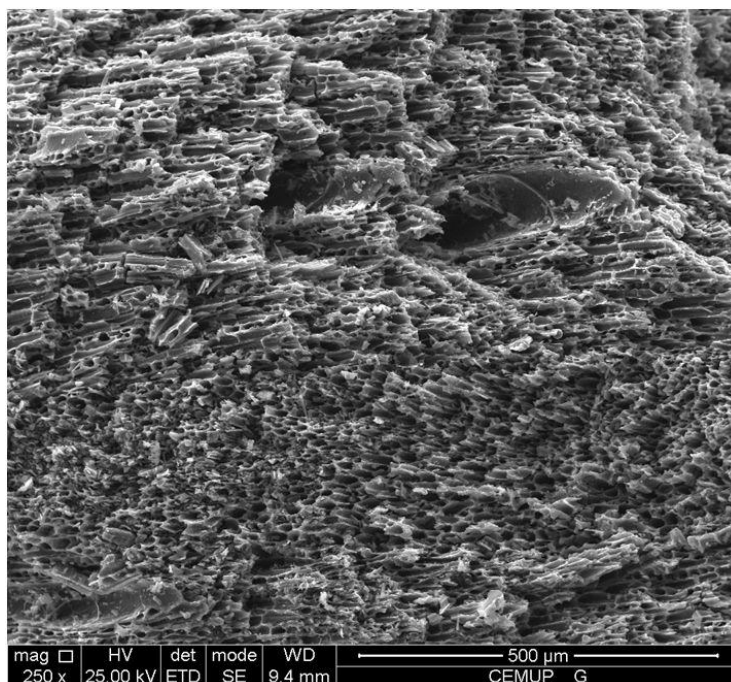


Figura 4.3 - Análise SEM da superfície externa de uma partícula de carbonizado (G)

Na Figura 4.4 encontra-se o pormenor da parede exterior da partícula apresentada na Figura 4.3, com uma aproximação de 750x. Nesta podem-se observar os canais e estrutura organizada da partícula de carbonizado, assim como a quantidade de poros.

Ainda na Figura 4.4 pode-se observar a presença de partículas de fuligem, evidenciadas nas superfícies internas e externas das amostras. O aparecimento desta fuligem estará envolvida com o processo de desvolatilização das amostras, preparadas a partir de carvão vegetal, que antecedia sempre os ensaios de combustão. Durante os ensaios de desvolatilização (ver secção 4.2) observou-se uma perda de massa de cerca de 30% e uma contração do diâmetro das partículas. Os voláteis assim produzidos, são constituídos por CO_2 , CO e H_2O que funcionarão como agentes de gasificação do carbonizado e, que por mecanismos ainda não esclarecidos, poderão estar na origem dessa fuligem. No trabalho realizado em paralelo de gasificação de carbonizado com CO_2 , a ocorrência de fuligem foi uma evidência observada quer nas observações SEM, quer na sonda de amostragem, quer depositado nas paredes externas do forno.

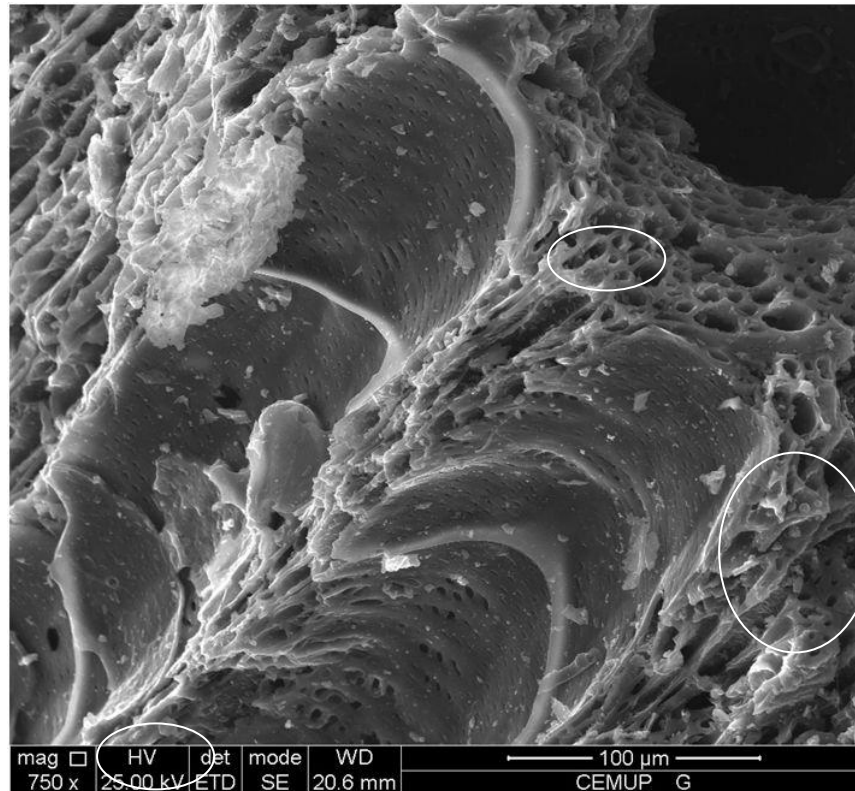


Figura 4.4 - Análise SEM do pormenor da parede de uma partícula de carbonizado (amostra G)

Na Figura 4.5, com uma aproximação de 1000x, é possível observar-se a imagem apresentada em cima, mas desta vez, evidenciando uma partícula de inorgânicos (técnica de elétrons retrodifundidos). A zona assinalada com Z1 foi a zona utilizada para a posterior análise em EDS.

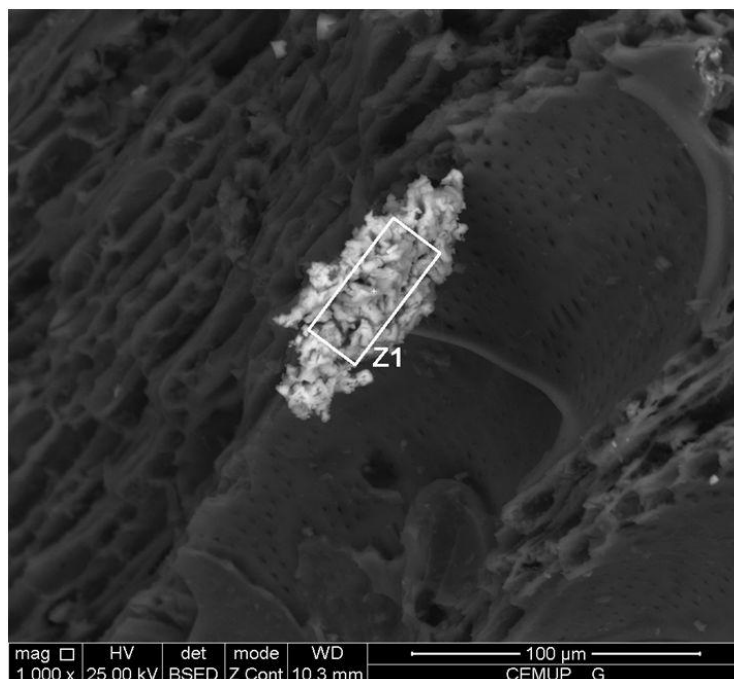


Figura 4.5 - Análise SEM do pormenor de inorgânicos da parede do carbonizado(amostra G (Z1))

4.2.2.2 ANÁLISE EDS

Na Tabela 4.6 estão indicados os valores atômicos de duas leituras em EDS à mesma partícula. A amostra G (global) diz respeito a uma análise global da partícula de carbonizado representada na Figura 4.2 e a amostra G (Z1) diz respeito a uma zona específica da partícula, assinalada na Figura 4.5.

De uma forma geral e comparando a Tabela 4.4 com a Tabela 4.6, os valores da amostra G (global) para carbono e oxigénio são relativamente diferentes, a análise registou valores de aproximadamente 87% de C e 10% de O, em contrapartida os valores teóricos referem 91,0% e 0,98%, respetivamente. Como era de esperar, o elemento mais abundante é o C, pois trata-se da análise de uma partícula de carbonizado.

A análise relativa à técnica de eletrões retrodifundidos mostrou-se ser relativamente diferente à análise da partícula global. A análise tem baixa percentagem de C e elevadas percentagens de O e Ca. Esta partícula de composto inorgânico possuiu elevada percentagem num elemento que é suscetível de formar eutéticos, como o CaO, o que poderá ter sido uma das causas relacionadas com problemas operacionais de aglomeração/desfluidização.

Tabela 4.6 - Análise por EDS do carbonizado (percentagem atômica da amostra G)

Amostra	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
G (global)	91,29	7,60	0,14	-	0,06	0,10	-	0,36	0,46
	-	87,26	1,61	-	0,69	1,15	-	4,13	5,28
	-	-	12,61	-	5,41	9,01	-	32,43	41,44
G (Z1)	16,39	59,09	0,23	0,28	0,29	0,21	2,18	4,83	16,49
	-	70,67	0,28	0,33	0,35	0,25	2,61	5,78	19,72
	-	-	0,94	1,14	1,18	0,86	8,89	19,70	67,25

Comparando os dados desta tabela, referente à análise elementar para a partícula de carbonizado pela análise EDS, com a análise elementar estimada para o carbonizado apresentada na Tabela 4.4, verifica-se que a quantidade de carbono, e oxigénio, 91,0% e 0,98%, respetivamente, são um pouco diferentes aos valores encontrados pela tecnologia EDS.

4.2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS CINZAS

As cinzas são a fração inorgânica que resulta após o processo de combustão e deverão conter a maior parte da fração dos minerais. A caracterização destas é de grande interesse para os processos de combustão em leito fluidizado uma vez que as cinzas estão na base de um diversificado número de problemas operacionais, sendo que apresentam impactos ambientais a ter em conta no que respeita ao destino final. Os problemas operacionais respeitam a fenómenos de aglomeração/desfluidização do leito, deposição de cinzas e fundidos sobre superfícies de permuta, degradação de isolamentos cerâmicos, etc.

Para análise XRF, SEM e EDS usaram-se duas amostras de cinza, uma obtida a 550°C, identificada por D (cujo tratamento seguiu a norma CEN/TS 14775, relativa à determinação de cinzas em amostras) e outra preparada a partir da cinza anterior mas submetida a 1100 °C, identificada por F (sendo que, por XRF, apenas se analisou a cinza preparada a 550 °C). Em relação à última amostra, verificou-se que esta havia fundido.

4.2.3.1 ANÁLISE XFR

A análise química por fluorescência, detalhada na Tabela 4.7, está apresentada em termos de percentagem ponderal de óxidos de diferentes elementos. Na análise referente

à cinza de carbonizado, os compostos maioritários encontrados foram: CaO (47,7%), K₂O (20,9%), MgO (7,2%) e SO₃ (3,4%).

Tabela 4.7 – Análise química por XRF da cinza de carvão usado nos ensaios de combustão (amostra D)

Composto	Cinza de carvão vegetal [%bs]	Composto	Cinza de carvão vegetal [%bs]
LOI	14,450	SO ₃	3,447
Na ₂ O	0,862	Cl	0,167
MgO	7,161	K ₂ O	20,939
Al ₂ O ₃	0,215	CaO	47,711
SiO ₂	0,815	Fe ₂ O ₃	0,177
P ₂ O ₅	3,112		

Para efeitos de comparação de diferentes métodos de análise entendeu-se recalculer a análise XRF em termos de composição elementar molar numa base livre de oxigénio obtendo-se assim a Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Análise química (livre de oxigénio) da cinza de carvão vegetal (amostra D)

Elemento	Cinza de carvão vegetal [mol _i / mol mistura]	Elemento	Cinza de carvão vegetal [mol _i / mol mistura]
Na	1,721	S	2,666
Mg	11,0	Cl	0,2911
Al	0,2609	K	27,51
Si	0,8406	Ca	52,72
P	2,712	Fe	0,2742

A análise química dos elementos vestigiais das cinzas de carvão vegetal por fluorescência (XRF) vem apresentada na Tabela 4.9 e mostra que os elementos maioritários são: Mn (2916,6 ppm), Sr (1258,9 ppm), Ba (747,4 ppm) e Rb (382,7 ppm).

Tabela 4.9 - Análise elementar da cinza de carvão (amostra D)

Elemento	Cinza de carvão vegetal [ppm]	Elemento	Cinza de carvão vegetal [ppm]
Sc	20,7	Sr	1258,9
Cr	34,9	Mo	2,0
Mn	2916,6	Cs	7,8
Co	5,1	Ba	747,4
Ni	20,7	La	11,0
Cu	65,1	Ce	13,8
Zn	64,8	Nd	8,8
Ga	0,1	Pb	25,6
As	3,4	Th	5,8
Br	10,5	U	5,1
Rb	382,7		

4.2.3.2 ANÁLISE SEM

As duas imagens apresentadas em baixo mostram bem como a temperatura influencia as características de uma amostra. Na Figura 4.6 observam-se menores quantidades de partículas fundidas com forma bacelar e esférica.

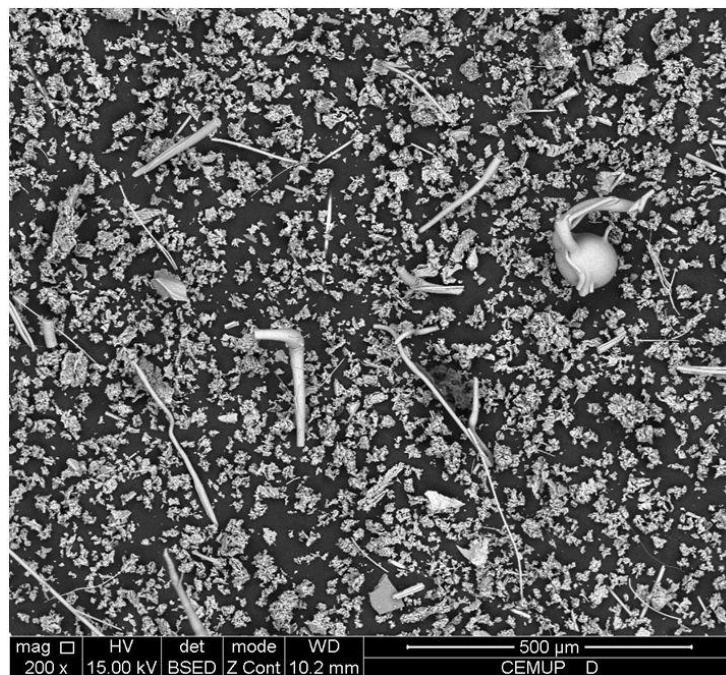


Figura 4.6 - Análise SEM da cinza resultante da análise próxima do carbonizado (amostra D)

Na Figura 4.7 observam-se elevadas quantidades de partículas de forma esférica e bacelar. Nesta imagem observa-se que houve mais elementos a fundir em comparação com a imagem acima representada. A diferença está na temperatura usada.

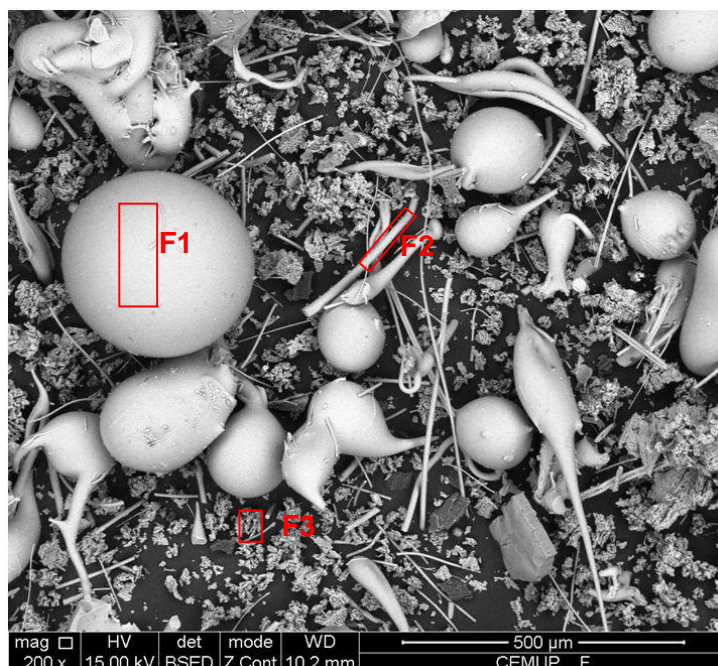


Figura 4.7 - Análise SEM da cinza tratada a 1100 °C (amostras F, F(1), F(2) e F(3))

4.2.3.3 ANÁLISE EDS

As amostras D (global) e F (global) diferem significativamente no Ca, C e Si, isto pode dever-se ao facto de a amostra F ter sido sujeita a temperaturas mais elevadas e ter fundido durante o processo.

Numa análise geral à Tabela 4.10, pode afirmar-se que os elementos que diferem significativamente entre as duas amostras (D e F) são o Ca e o Si.

A amostra D apresenta elevadas percentagens de C, O e Ca o que também lhe pode conferir partículas eutécticas, mas em comparação com a amostra F, o valor é menor e só está presente na F (3) em quantidades consideráveis.

Na fotografia da amostra de cinza F encontraram-se partículas de diferentes formas que foram analisadas em pormenor, F(1), F(2) e F(3), cujas zonas de análise estão identificadas na Tabela 4.10.

Relativamente às zonas analisadas na amostra F, estas contêm elementos em quantidades diferentes o que lhes podem conferir características diferentes. A amostra F (1) diz respeito às partículas esféricas observadas na Figura 4.7 e apresenta elevada percentagem de O, Al e Si. A amostra F (2) diz respeito às partículas com forma bacelar e são abundantes em O, Al e Si. A amostra F (3) diz respeito às partículas mais pequenas e mais abundantes na fotografia, onde abundam o O e o Ca. A presença de Si e Ca, conferem à amostra a possibilidade de formação de materiais eutéticos que influenciam a operação do reator, ou seja, a elevadas temperaturas torna-se mais propício o aparecimento de eutéticos, como se constata com as Figura 4.6 e Figura 4.7.

Tabela 4.10 - Análise por EDS da cinza de carvão (percentagem atómica das amostras D, F, F(1), F(2), F(3))

Amostra	C	O	Mg	Al	Si	Zr	P	S	K	Ca
D (550 °C)	18,6	58,3	0,6	-	0,5	-	0,3	-	0,6	21,1
		71,6	0,8	-	0,6	-	0,4	-	0,8	25,9
	-	-	2,7	-	2,2	-	1,3	-	2,7	91,1
F (1100°C)	5,9	65,0	-	-	23,7	-	-	-	5,4	-
	-	69,1	-	-	25,2	-	-	-	5,7	-
	-	-	-	-	72,0	-	-	-	16,4	-
F (1)	7,6	69,0	-	10,7	11,4	1,3	-	-	-	0,1
F (2)	8,3	63,7	-	11,0	11,8	1,5	-	-	3,2	0,4
F (3)	14,4	57,1	-	-	0,7	-	0,8	1,0	0,9	25,1

4.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LEITO

O leito, ou enchimento, é o suporte sólido das partículas de carbonizado num processo de combustão em leito fluidizado borbulhante. A areia de sílica usada nos ensaios tem origem eólica não tendo sido sujeita a qualquer tipo de tratamento químico.

4.3.1 PREPARAÇÃO DO LEITO

Tendo em vista a aplicação como leito, a areia foi sujeita a separação por crivagem manual tendo sido obtidas um conjunto de gamas granulométricas. Para o efeito foram usados peneiros (RETSCH, Ø200x50 mm), em aço inox e malha quadrada com os

seguintes valores: 1,000; 0,710; 0,500; 0,355; 0,250 e 0,180 mm. Depois de separadas, as diferentes granulometrias foram armazenadas em sacos de plástico.

Nos ensaios laboratoriais apenas se usaram os leitos cujas granulometrias se situavam entre 0,180-0,250 mm e 0,250-0,355 mm. Esta escolha prende-se com o facto da minimização da elutriação inicial das partículas de carbonizado durante o processo de fluidização a altas temperaturas no reator à escala laboratorial para condições de entrada estabelecidas (cerca de $4 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$).

A escolha destas granulometrias foi de tal modo que o caudal de gás fosse o mais pequeno possível para evitar elutriação (em especial, na operação com as granulometrias mais pequenas de carbonizado), mas suficiente para garantir um certo excesso relativamente ao caudal necessário à operação dos analisadores, permitindo ainda um leito borbulhante com boas características de fluidização. A instalação do enchimento no reator era realizada a frio.

As amostras de leito que foram analisadas por EDS e SEM foram partículas com diâmetros compreendidos na gama 0,250-0,355 mm.

4.3.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS PARTÍCULAS DO LEITO

A caracterização do leito usado nos ensaios de combustão é importante sob o ponto de vista quer da reação química quer do comportamento hidrodinâmico no reator de leito fluidizado.

A caracterização de algumas propriedades do leito relativas à transferência de massa para as partículas reativas foi efetuada por estimativa baseada na bibliografia.

Tabela 4.11 - Caracterização das partículas de areia

	Areia	Ref
Esfericidade, ϕ_p [-]	0,86	Kunii e Levenspiel (1991)
Porosidade, χ_p [%]	0,55	Kunii e Levenspiel (1991)
Densidade aparente, ρ_p [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,65	Matos, 1995

4.3.2.1 ANÁLISE XRF

A análise química por fluorescência detalhada na Tabela 4.12, está apresentada em termos de percentagem ponderal de óxidos de diferentes elementos. Na análise referente à areia utilizada como leito nos ensaios de combustão, os compostos maioritários são: SiO_2 (80,5%), Al_2O_3 (6,9%), Fe_2O_3 (3,4%), TiO_2 (3,0%), CaO (2,1%) e K_2O (1,2%).

Tabela 4.12 - Análise química por XRF da areia utilizada nos ensaios de combustão

Composto	Leito de areia [%bs]	Composto	Leito de areia [%bs]
LOI	1,150	SO_3	0,025
Na_2O	0,496	Cl	0,017
MgO	0,46	K_2O	1,247
Al_2O_3	6,921	CaO	2,110
SiO_2	80,466	TiO_2	2,998
P_2O_5	0,269	Fe_2O_3	3,407

Da mesma forma, para efeitos de comparação com métodos diferentes de análise recalcularam-se os dados da Tabela 4.12, obtêm-se os valores de cada elemento em termos de composição elementar molar numa base livre de oxigénio (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 - Análise química (livre de oxigénio) da areia utilizada nos ensaios de combustão

Elemento	Leito de areia [$\text{mol}_i / \text{mol}_{\text{mistura}}$]	Elemento	Leito de areia [$\text{mol}_i / \text{mol}_{\text{mistura}}$]
Na	0,968	S	0,019
Mg	0,690	Cl	0,029
Al	8,209	K	1,602
Si	81,123	Ca	2,279
P	0,229	Ti	2,270
		Fe	2,583

A análise química dos elementos vestigiais da areia utilizada como leito durante os ensaios de combustão, recorrendo à técnica por fluorescência (XRF), vem apresentada na Tabela 4.14 e mostra que os elementos maioritários são: Mn (2239,3 ppm), Zr (1254,9 ppm), Cr (171,9 ppm) e Zn (111,8 ppm).

Tabela 4.14 - Análise elementar da areia utilizada nos ensaios de combustão

Elemento	Leito de areia [ppm]	Elemento	Leito de areia [ppm]
V	31,2	Cd	3,8
Cr	171,9	Sn	29,9
Mn	2239,3	Ba	88,0
Ni	6,8	La	38,6
Cu	10,2	Ce	85,9
Zn	111,8	Nd	45,5
Ga	11,7	Sm	6,9
As	6,6	Hf	27,1
Br	9,7	Ta	4,9
Rb	53,8	W	3,9
Sr	79,3	Pb	17,5
Y	42,7	Th	18,4
Zr	1254,9	U	5,6
Nb	69,0		

4.3.2.2 ANÁLISE SEM

A tecnologia SEM permitiu visualizar a morfologia das partículas de leito, Figura 4.8, confirmando-se o já referido, as partículas do leito não são esféricas, ou seja, a sua forma varia muito. A sua superfície é muito irregular o que facilita a deposição de inorgânicos, e a aglomeração pelos mecanismos mencionados na secção 2.3.1.

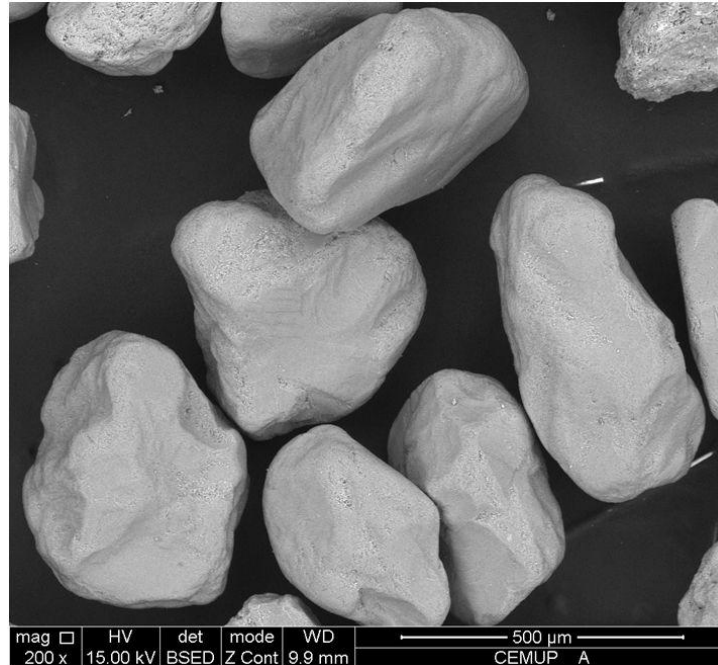


Figura 4.8 - Análise SEM da areia usada como leito (amostra A)

4.3.2.3 ANÁLISE EDS

A análise EDS da areia, utilizada posteriormente como leito, teve por base a Figura 4.8 onde estão representadas partículas que serviram à análise global relativa aos elementos atômicos presentes. Segundo esta tabela, os elementos predominantes em percentagem na areia são o O e o Si.

Tabela 4.15 - Análise por EDS da areia (percentagem atômica da amostra A)

Amostra	C	O	Al	Si
	20,19	47,73	1,14	30,94
A (global)	-	59,80	1,43	38,77
	.	-	3,55	96,45

Uma vez que as tecnologias de análise XRF e EDS fornecem dados relativos à caracterização elementar das amostras, é possível comparar os valores desde que estes estejam em base livre de carbono e oxigénio. Isto não é necessariamente verdade e basta comparar os valores das Tabela 4.13 e Tabela 4.15. Os valores não são semelhantes embora nas duas análises o elemento predominante seja a sílica. A diferença nos resultados das duas análises deve-se ao diferente tratamento que as

amostras sofrem antes de cada análise. No caso da análise XRF a amostra é triturada até ficar em pó, homogeneizando a amostra no seu todo. Em contrapartida, para a análise EDS as partículas são analisadas tal e qual sem alteração do seu aspeto inicial (apenas são sopradas para retirar o excesso de partículas soltas), uma vez que o objetivo é a análise da composição da superfície da amostra. As diferenças nos dados das restantes amostras são apresentadas nos próximos capítulos.

4.3.2.4 ANÁLISE XPS

A aplicação da técnica de análise XPS aos materiais que compõem o leito necessita de algum cuidado de interpretação dos registos obtidos em virtude do facto das amostras serem essencialmente não condutoras, darem origem a um deslocamento sistemático (shift) dos picos (posição máxima da energia de ligação "binding energy") dos diferentes elementos que estão presentes na superfície da amostra. Para o efeito o método de correção usado baseou-se na correção de pico necessária tendo por base o carbono grafítico, permitindo assim a identificação e quantificação de substâncias quimicamente adsorvidas à superfície. Recorda-se que as partículas analisadas foram coladas sobre um suporte constituído por uma fita de carbono.

De acordo com o boletim analítico preparado pelo CEMUP, as análises XPS foram realizadas utilizando uma unidade ESCALAB 200A da VG Scientific (UK), com software de aquisição e análise de dados PISCES. Para análise, foi utilizada uma fonte de raios X acromática de Al ($K\alpha$) (1486.6 eV) operando a 15kV (300 W), e o espectrómetro calibrado com referência à risca Ag $3d_{5/2}$ (368.27 eV), foi operado em modo CEA com uma energia de passagem de 20 eV (ROI) e 50 eV (survey). A aquisição de dados foi efetuada a uma pressão inferior a 10^{-6} Pa. O efeito de carga elétrica foi corrigido tomando por referência o pico do Carbono (285 eV). A modelação dos espectros foi realizada utilizando o programa XPSPEAK41, em que foi efetuado um ajuste de picos com uma forma Gaussiana-Lorentziana e a subtração do fundo tipo Shirley.

Na Tabela 4.16 estão representados os valores, em percentagem atómica, dos elementos presentes na superfície das partículas de areia que, posteriormente, serviu de leito nos processos de combustão em leito fluidizado, utilizando a análise XPS. Visto a amostra não apresentar carbono na sua composição, ponderaram-se os dados sem contabilizar o carbono. Pela análise dos dados, a maior percentagem presente é de oxigénio, seguida de silício, alumínio e cálcio (61,5%, 26,35%, 7,42% e 1,52%, respetivamente).

Comparando os dados obtidos com XPS (Tabela 4.16) e EDS (Tabela 4.15), realizados para a mesma amostra, observam-se diferenças nos valores em percentagem atômica. Os elementos presentes na análise EDS (oxigénio, silício e alumínio) também estão presentes na análise XPS mas com valores diferentes, embora nas duas análises o elemento maioritário fosse o oxigénio seguido do silício. Estas diferenças devem-se às características de cada análise, mais propriamente ao nível de interação do feixe de energia na superfície da partícula.

Tabela 4.16 - Análise XPS dos elementos presentes na areia (percentagem atômica da amostra A)

Amostra	C 1s	O 1s	N 1s	Na 1s	Mg 1s	Al 2p	Si 2p	K 2p1+2p3	Ca 2p1+2p3	Fe 2p3
A	20,3	48,99	0,710	0,550	0,340	5,91	21,00	0,320	1,21	0,650
	-	61,50	0,891	0,690	0,427	7,42	26,35	0,401	1,52	0,816
	-	-	2,315	1,793	1,109	19,3	68,44	1,043	3,945	2,120

A Figura 4.9 ilustra de forma geral o espectro de energias (survey) da análise XPS da amostra de areia de sílica usada, posteriormente, em ensaios de leito fluidizado, que permite identificar os principais elementos químicos presentes à superfície. Pela análise, os elementos presentes nesta amostra são: potássio, oxigénio, alumínio, silício e cálcio. O carbono não se contabiliza pela razão já explicada acima.

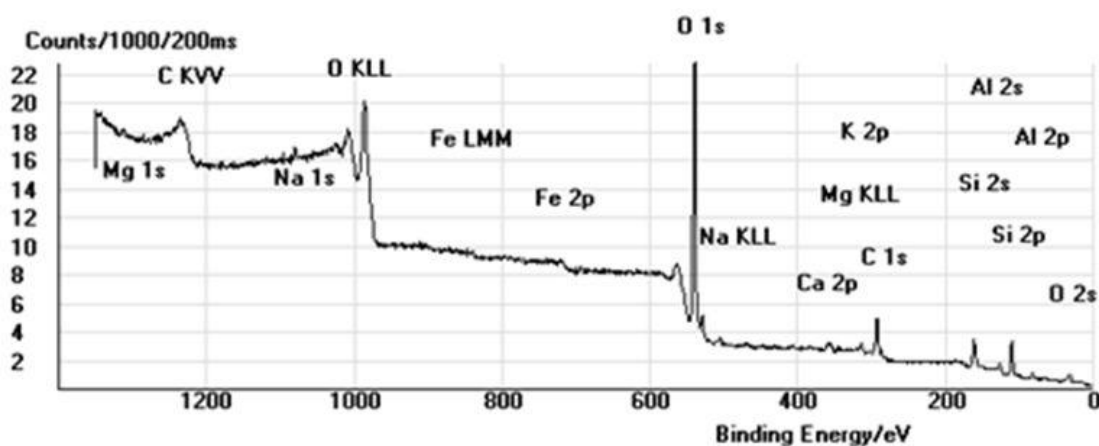


Figura 4.9 - Representação geral dos picos energéticos dos elementos presentes na areia (survey da amostra A)

A Figura 4.10, Figura 4.11, Figura 4.12, Figura 4.14 e Figura 4.16 representam o espectro de energias da superfície da amostra para os elementos presentes maioritariamente (K, O, Al, Si e Ca, respetivamente).

De acordo com a Figura 4.10, o máximo de energia $2p_{3/2}$ do potássio na amostra encontra-se entre os 293 eV e 294 eV e é vestigial conforme se depreende da Figura 4.10. A presença de carbono na figura referida está ligada ao facto de a amostra estar fixada sobre um suporte de grafite, conforme já referido. Serve a posição do pico de carbono para corrigir o posicionamento de todos os restantes picos, em conformidade com o protocolo de análise.

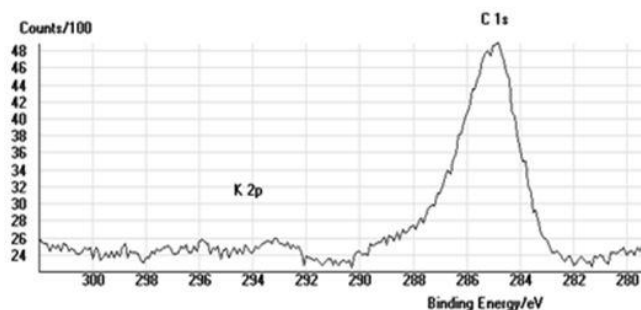


Figura 4.10 - Espectro de energias XPS para os elementos Potássio e Carbono (superfície externa, amostra A)

Na Figura 4.11 observa-se que o máximo de energia $1s$ do oxigénio encontra-se entre 531 eV e 533 eV, e recorrendo à base de dados disponível em *LaSurface.com*, o oxigénio nesta amostra poderá estar ligado a compostos óxidos, como o óxido de alumínio, Al_2O_3 .



Figura 4.11 - Espectro de energias XPS para o elemento Oxigénio (superfície externa, amostra A)

O espectro do alumínio está representado na Figura 4.12 e o pico $2p$ encontra-se entre 74 eV e 75 eV. De acordo com a Figura 4.13, retirada do manual disponível sobre energias de ligação, o alumínio presente na amostra pode estar ligado a compostos como óxidos de alumínio, Al_2O_3 . Pela base de dados, os possíveis compostos são também os óxidos de alumínio.

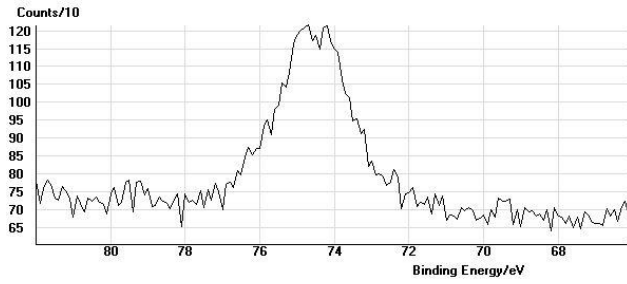


Figura 4.12 - Espectro de energias XPS para o elemento Alumínio (superfície externa, amostra A)

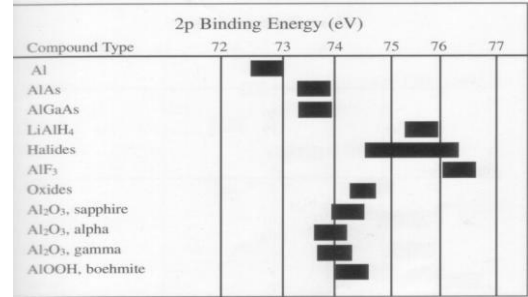


Figura 4.13 - Energias de ligação características do Alumínio

De acordo com a Figura 4.14, o máximo de energia 2p do silício encontra-se ente os 102 eV e 104 eV, e tendo por base a Figura 4.15, o silício nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o silicato e sílica. Pela base de dados disponível online, os possíveis compostos formados podem resultar em silício (Si(OH)₄) e sílica (SiO₂).

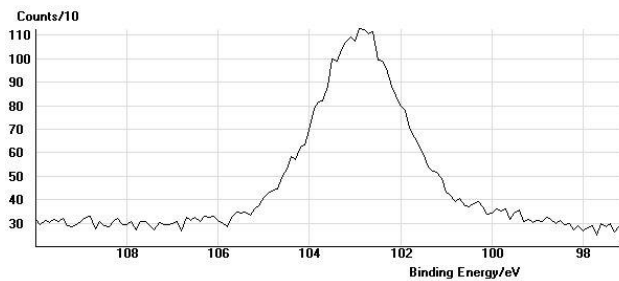


Figura 4.14 - Espectro de energias XPS para o elemento Silício (superfície externa, amostra A)

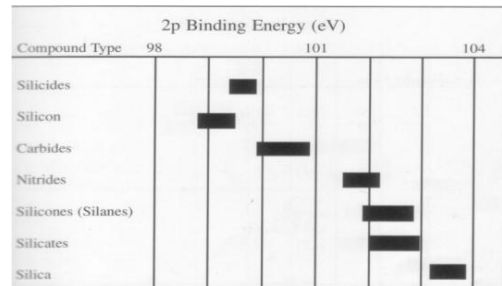


Figura 4.15 - Energias de ligação características do Silício

O espectro do cálcio está representado na Figura 4.16 e o pico 2p_{3/2} encontra-se entre 347 eV e 349 eV. De acordo com a Figura 4.17 o cálcio presente na amostra pode estar ligado a compostos como sulfato de cálcio, CaSO₄. Pela base de dados disponível online, as ligações de Ca com estas energias formam compostos como sulfato de cálcio, óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO₃).

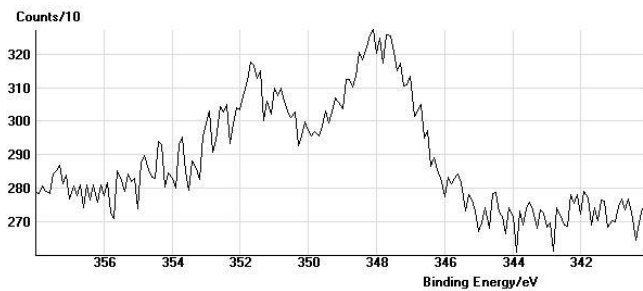


Figura 4.16 - Espectro de energias XPS para o elemento Cálcio (superfície externa, amostra A)

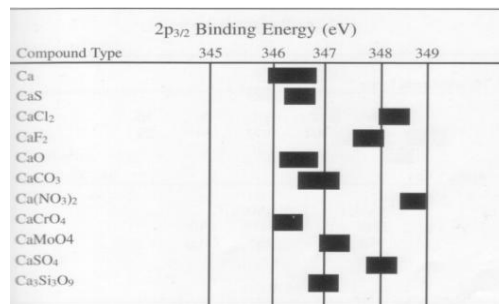


Figura 4.17 - Energias de ligação características do Cálcio

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DE ENSAIOS PRELIMINARES

Os primeiros ensaios de combustão serviram para estudar o comportamento do leito fluidizado em função da temperatura de operação, do uso do leito ao longo do tempo de ensaio, em ordem a quantificar, à escala laboratorial, a quantidade de carbonizado queimado até à desfluidização total. Estes ensaios serviram ainda para recolher amostras de leito aglomerado para posterior análise XRF, SEM, EDS e XPS.

Estes ensaios preliminares, essencialmente vocacionados para o estudo do efeito da temperatura sobre a formação de aglomerados, compreendem duas séries. Na primeira série a temperatura de operação variou ao longo de um mesmo ensaio de combustão e mantiveram-se constantes os diâmetros de carbonizado adicionados; na segunda série fez-se variar o diâmetro de carbonizado adicionado ao longo do mesmo ensaio de combustão e mantiveram-se constantes as temperaturas de operação.

As condições de ensaio nas duas séries referidas incluem concentrações de oxigénio de cerca de 21%, leito com um diâmetro entre 250-355 μm e granulometrias de partículas de carbonizado compreendidas entre 500-2800 μm .

Uma curva típica de fluidização é dada pela Figura 5.1. A Figura 5.2 refere-se a uma situação em que ao fim de vários ensaios consecutivos em que o comportamento fluidizado é normal, ocorre a desfluidização, o que impede a continuação do uso do leito.

Para uma carga de carbonizado e 21% de O_2 , a curva de temperatura do leito fluidizado ao longo do tempo apresenta um comportamento bem tipificado: na fase inicial de combustão a temperatura eleva-se gradualmente ao longo do tempo até atingir um máximo, estabilizando por alguns segundos, após o que cai mais bruscamente, como mostra a Figura 5.1. As concentrações de CO_2 e O_2 ao longo do processo de combustão num leito bem fluidizado variam em função da massa e da granulometria do carbonizado, da temperatura do leito e condições de fluidização. Ao se iniciar um processo de combustão o O_2 presente no reator começa a ser consumido e transformado em CO_2 , isto é, à medida que o O_2 é consumido, o CO_2 é formado até se atingir o máximo de combustão onde a concentração de O_2 é nula e a de CO_2 é máxima. Quando a temperatura do leito começa a descer, a concentração de CO_2 vai diminuindo e a presença de O_2 vai aumentando até não haver partículas de carbonizado disponíveis para combustão.

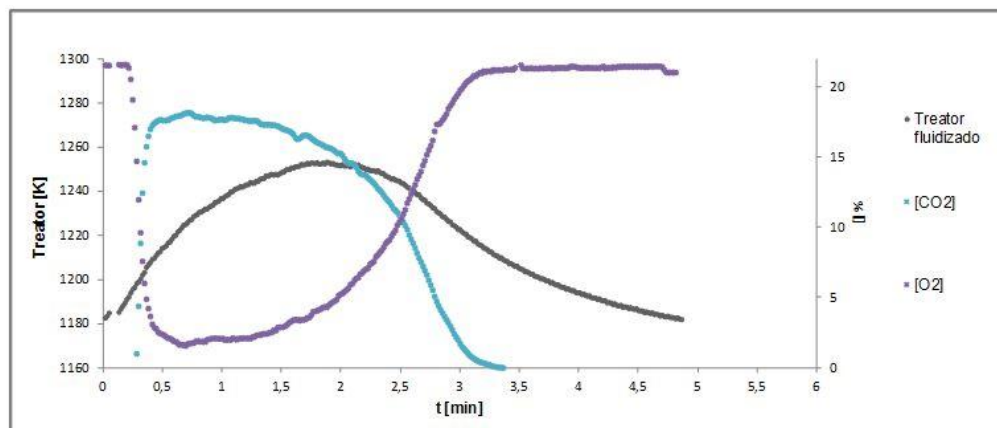


Figura 5.1 - Gráfico representativo de condições de fluidização

Um gráfico típico de desfluidização está representado na Figura 5.2 onde se pode ver uma diferença significativa em relação ao gráfico de fluidização típica (ver Figura 5.1). Neste gráfico, o início do processo de combustão resulta num aumento brusco de temperatura e esta atinge um máximo diferente do máximo atingido na Figura 5.1 uma vez que neste caso não se observa temperatura constante no máximo. Após o máximo de temperatura, esta diminui também bruscamente e só atinge uma temperatura constante quando esta é consideravelmente inferior à temperatura imposta ao forno. Em termos de concentração de gases de saída, o comportamento é idêntico ao observado no gráfico típico de fluidização.

A análise visual durante os processos de combustão complementou e ajudou na análise de fluidização/desfluidização. Esta consistiu na confirmação visual da fluidização do leito no reator e respetiva combustão, e na monitorização das condições de operação que foi também um fator importante, entre as quais, a temperatura de operação, temperatura de fluidização e concentrações de gases ao longo do processo (quando medidas). A visualização direta do leito fluidizado fez-se pela parte superior do reator, verificando se o leito se encontrava em condições de boa fluidização, leito borbulhante, ou se, ao longo do processo de combustão, começavam a aparecer falhas na fluidização. De uma forma geral, no início de todos os ensaios de combustão o leito fluidizava normalmente em condições borbulhantes, à medida que se adicionavam cargas sucessivas, aumentava a contaminação do leito com aumento gradual na dificuldade de fluidização, isto é, locais específicos no topo do leito deixavam de borbulhar, até que se formava uma camada superficial onde as partículas de carbonizado eram consumidas. Esta película formava-se devido à falha de fluidização do leito que deixava de fluidizar impedindo as partículas de se envolverem no leito. Nesta fase, a monitorização das condições de operação foi muito

importante pelo facto de se verificar uma diminuição de temperatura no leito abaixo da temperatura do forno quando se formava a tal camada superficial de queima de carbonizado.

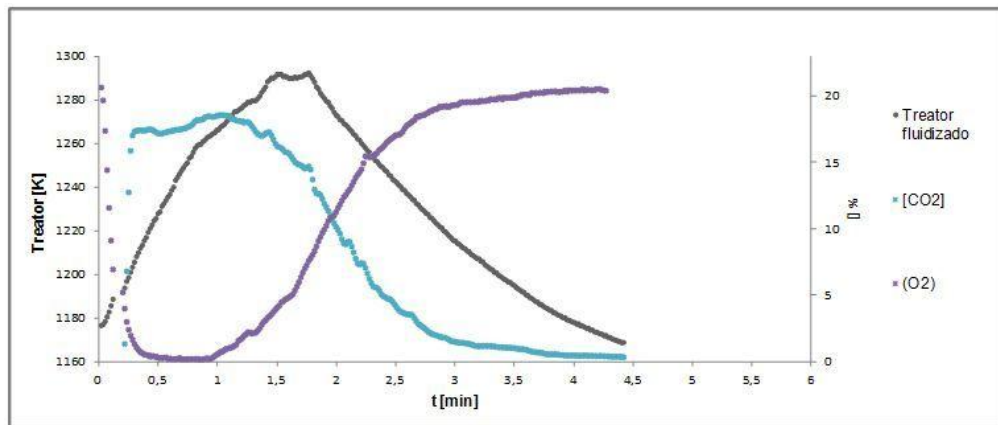


Figura 5.2 - Gráfico representativo de condições de desfluidização

5.1 COMBUSTÃO DO CARBONIZADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO

Nestes ensaios a temperatura de operação do forno imposta variou entre os 900 °C e os 650 °C por decrementos de 50 °C, numa sucessão de adição de cargas de carbonizado de 1 grama até à desfluidização do leito. Foram ensaiados por este processo carbonizados com diâmetros compreendidos entre os 500-710 μm e entre 1000-1400 μm e efetuadas réplicas .

O gráfico apresentado na Figura 5.3 mostra o comportamento da variação de ΔT entre a temperatura medida no leito e a temperatura de operação imposta pelo forno

$$\Delta T = T_{\text{combustão}} - T_{\text{operação}} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Como se pode observar pelas Figura 5.3 e Figura 5.4, as curvas de variação de temperatura ao longo de processos de combustão em boas condições de fluidização, têm geralmente o mesmo comportamento, isto é, num primeiro instante há um aumento repentino da temperatura dentro do reator, em relação à temperatura do forno que acontece devido à presença abundante de partículas de carbonizado dentro do reator disponíveis para o processo de combustão, e também pela presença de concentrações

elevadas de oxigénio (neste caso 21%). Entre os 2/3 minutos iniciais do processo atinge-se um máximo de temperatura e a partir daí o processo baixa de temperatura de forma menos acentuada até se atingir uma temperatura praticamente constante. Caso o processo de combustão ocorra em condições de boa fluidização, a temperatura estabiliza em valores superiores ou iguais à temperatura inicial. Se, pelo contrário, o processo de combustão ocorra em condições de desfluidização, a temperatura inicial aumenta bruscamente, atingindo um pico máximo mais ou menos aos 2 minutos de ensaio, e baixa de seguida também bruscamente mas apenas durante cerca de 1 minuto, sendo que no resto do ensaio a temperatura baixa gradualmente e estabiliza em valores de temperatura menores que aquela imposta ao forno.

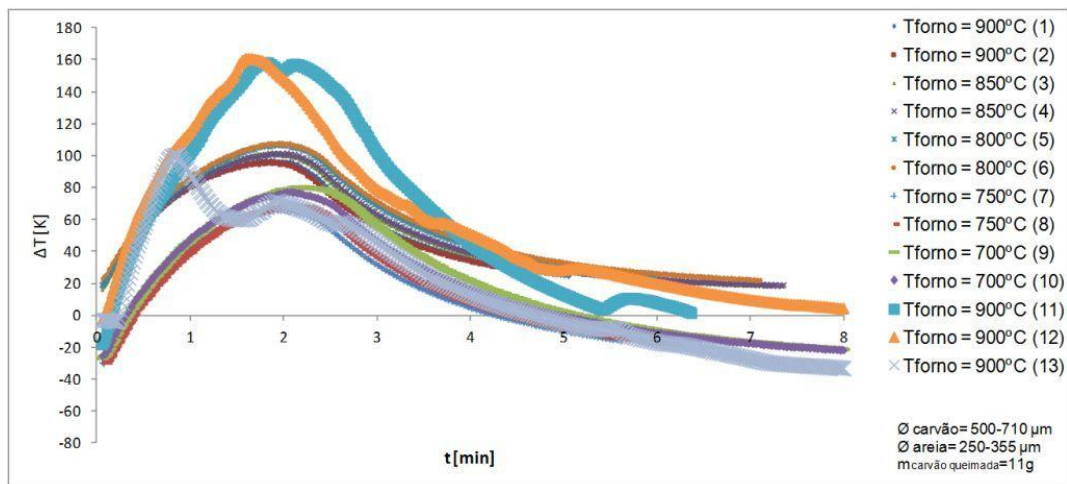


Figura 5.3 - Aumentos de temperatura para uma sequencia de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1 grama: $T_{\text{variável}}$, $\varnothing_{\text{carvão}}=500-710\mu\text{m}$)

O gráfico representado na Figura 5.3 apresenta as curvas de variação de temperatura de um ensaio de fluidização/desfluidização realizado em condições de temperatura variável e granulometria de carbonizado constante de diâmetro compreendido entre 500-710 μm . Adicionaram-se cargas sucessivas de 1 grama de carbonizado até à desfluidização total do leito, sendo que, no total se adicionaram 11 gramas. Nestas circunstâncias verifica-se que a desfluidização ocorreu na presença de 0,63% de cinza acumulada no leito (Eq. 3.10).

Numa análise geral à figura, verifica-se que o leito começa a demonstrar problemas de fluidização quando a temperatura de operação atingiu 750 °C (quando é adicionada a 8ª grama de carbonizado) uma vez que a variação de temperatura é negativa, ou seja, a temperatura do leito é menor que a temperatura do forno. Visualmente também foi

possível observar o início da falha de fluidização em certas zonas da superfície do leito, onde se podiam ver escoamentos preferenciais do gás. À medida que se foram adicionando porções de carbonizado, a fluidização tornou-se mais difícil de observar, até que se formou uma camada superficial onde a última carga de carbonizado foi sendo consumida ($T_{\text{forno}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (11) representada no gráfico com a cor azul claro). No gráfico pode observar-se que a curva relativa à última adição de carbonizado já se distingue das restantes na medida em que há um aumento significativo na variação da temperatura e logo de seguida a diminuição abaixo da temperatura imposta ao forno. Para verificar se o leito já não apresentava condições de fluidização, voltou-se a repetir o ensaio para a temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas como se pode verificar pelo gráfico, o leito já se encontrava totalmente usado e na última tentativa de fluidização ($T_{\text{forno}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (13) curva representada no gráfico com cor azul) registou-se a diminuição da variação de temperatura com valores negativos, o que significa que a temperatura do leito baixou a temperatura de operação. Nestas condições pode-se concluir que o leito desfluidizou completamente com 11 gramas de carbonizado queimado.

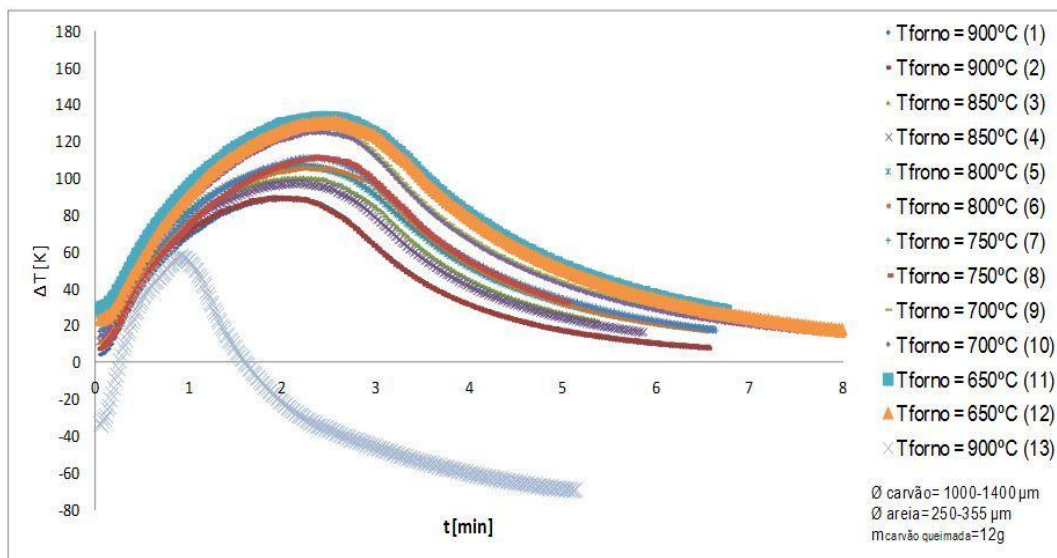


Figura 5.4 - Aumentos de temperatura para uma sequência de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1 grama: $T_{\text{variável}}$, $\text{Ø}_{\text{carvão}}=1000-1400\mu\text{m}$)

O gráfico representado na Figura 5.4 apresenta as curvas de variação de temperatura de um ensaio de fluidização/desfluidização realizado em condições de temperatura variável e granulometria de carbonizado constante de diâmetro compreendido entre $1000-1400\mu\text{m}$. Adicionaram-se cargas sucessivas de 1 grama de carbonizado até à desfluidização total do leito, sendo que, no total se usaram 12 gramas. Nestas circunstâncias verifica-se

que a desfluidização ocorreu na presença de 0,68% de cinza acumulada no leito (Eq. 3.10).

Numa análise geral, verifica-se que o leito começa a demonstrar problemas de fluidização quando percorridas as temperaturas todas, e se voltou a elevar a temperatura do leito a 900 °C. Neste caso usaram-se diâmetros de carbonizado maiores relativamente ao usado no ensaio da Figura 5.3, e as condições de fluidização, ainda que com escoamentos preferenciais, ainda se observavam à temperatura de 650 °C, caso que não se verificou no ensaio acima definido. A diferença na possibilidade de adição de mais uma 1 grama neste ensaio, relativamente ao representado na Figura 5.3, pode dever-se ao facto de se usarem granulometrias de carbonizado maiores neste ensaio.

Neste ensaio não se verifica uma desfluidização tão acentuada como no gráfico da Figura 5.3, já que não se verificam os aumentos acentuados na variação da temperatura quando o leito começa a mostrar problemas de fluidização. Aqui a elevação da temperatura é mais subtil quando se adicionam as últimas porções de carbonizado ($T_{\text{forno}}=650$ °C (11) e $T_{\text{forno}}=650$ °C (12)) onde se verificou visualmente a falha de fluidização em certas zonas da superfície do leito (escoamentos preferenciais). Para se apurar se o leito se encontra realmente em condições de desfluidização aumentou-se a temperatura do forno para 900 °C e tentou-se fluidizar o leito sem adição de mais carbonizado e o resultado foi a paragem total de fluidização do sistema e a diminuição da temperatura do leito abaixo da temperatura de operação ($\Delta T < 0$).

5.2 COMBUSTÃO DE CARBONIZADO EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO

As condições de operação utilizadas para estes ensaios distinguem-se das descritas na secção anterior (secção 5.1), uma vez que, nestes a temperatura de operação manteve-se constante (700 °C, 800 °C e 900 °C) até à desfluidização total dos leitos em que os diâmetros de carbonizado adicionados variaram entre 500-2800 μm .

5.2.1 ENSAIOS A 700 °C

Os ensaios representados desde a Figura 5.5 até à Figura 5.8 dizem respeito às curvas de temperatura dos ensaios cuja temperatura de operação foi de 700 °C. Este foi o mais

longo ensaio realizado neste trabalho, e onde se consumiram cerca de 55 g de carbonizado (cargas de 1 grama) até à desfluidização total do leito.

Os resultados obtidos mostram que se pode operar com uma temperatura baixa o que deverá reduzir a formação de eutéticos pois estes aparentam ser tanto mais fundentes quanto maior o teor de potássio, tendo sido registada a desfluidização após a acumulação de cinzas de 3,1% (cerca de 55 gramas de carbonizado com um teor de cinzas de 5,7% adicionadas até à desfluidização de um leito de 150 gramas) (Eq. 3.10).

Comparando o valor obtido para a percentagem de cinza acumulada no leito que o levou à desfluidização (para um ensaio a 700 °C) com o valor de 1,5% de cinza acumulada apresentado em Öhman *et al.* (2000) para a desfluidização de um leito operado a 760 °C, pode dizer-se que o valor encontrado para este trabalho não é discrepante em comparação com a literatura.

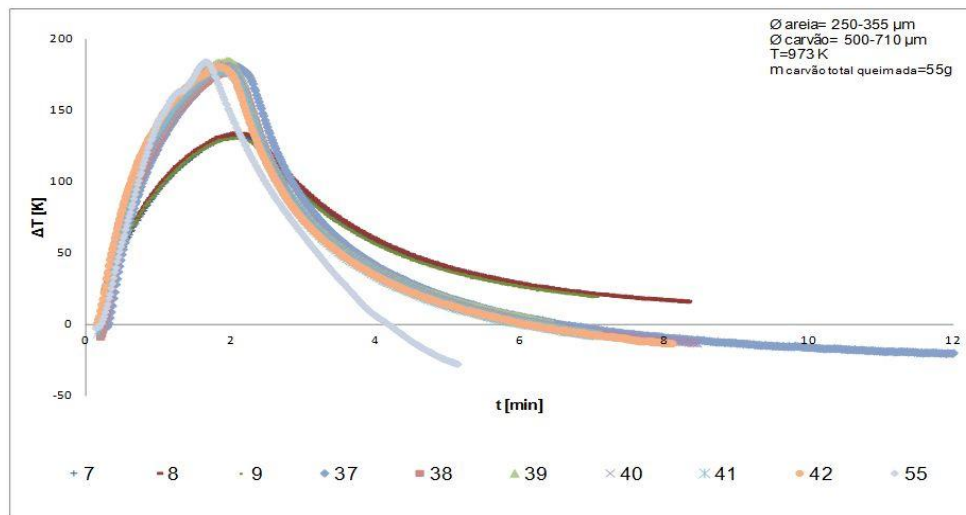


Figura 5.5 - Aumentos de temperatura para uma sequência de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1 grama: $T_{\text{const}} = 700 \text{ °C}$, $\varnothing_{\text{carvão}} = 500\text{-}710 \mu\text{m}$)

Na Figura 5.5 estão representadas todas as curvas de variação de temperatura do leito fluidizado, durante a combustão a 700 °C, com partículas de carbonizado com diâmetro compreendido entre 500-710 μm . As partículas desta granulometria foram adicionadas em momentos diferentes, e a legenda apresentada na figura, é representativa da ordem da adição das partículas de carbonizado ao reator.

A figura mostra que os primeiros ensaios ocorreram em condições de boa fluidização no reator, onde se observa uma variação de temperatura de cerca de 140 K (ensaio 7,8,9). O comportamento típico das curvas apresentadas é semelhante ao já apresentado (ver

Figura 5.1): (a) ao se iniciar o processo de combustão, há um aumento gradual da temperatura até se atingir um máximo, sensivelmente aos 2 minutos de ensaio; (b) após esse máximo, a temperatura diminui mais vagarosamente até atingir uma temperatura constante (mais elevada que a temperatura de operação), correspondendo ao fim do ensaio.

Os ensaios representativos das cargas de carbonizado adicionadas posteriormente, mostram o aumento progressivo do uso do leito, e conseqüentemente a severidade de desfluidização. Estes ensaios, que ocorreram em condições de desfluidização (ensaios 37, 38, 39, 40, 41,42 e 55) apresentam um comportamento típico já exposto para as curvas de variação de temperatura já apresentadas (ver Figura 5.2): (a) iniciando-se o processo de combustão, há um aumento brusco na temperatura do leito, atingindo-se um máximo de variação de temperatura de 190 K aos 1,8 minutos de ensaio, havendo logo a seguir uma diminuição mais acentuada, e pela impossibilidade de uma combustão homogênea por todo o leito a variação de temperatura no leito, em função à temperatura imposta ao forno, diminui até valores negativos ($\Delta T < 0$), ou seja, baixa a temperatura de operação.

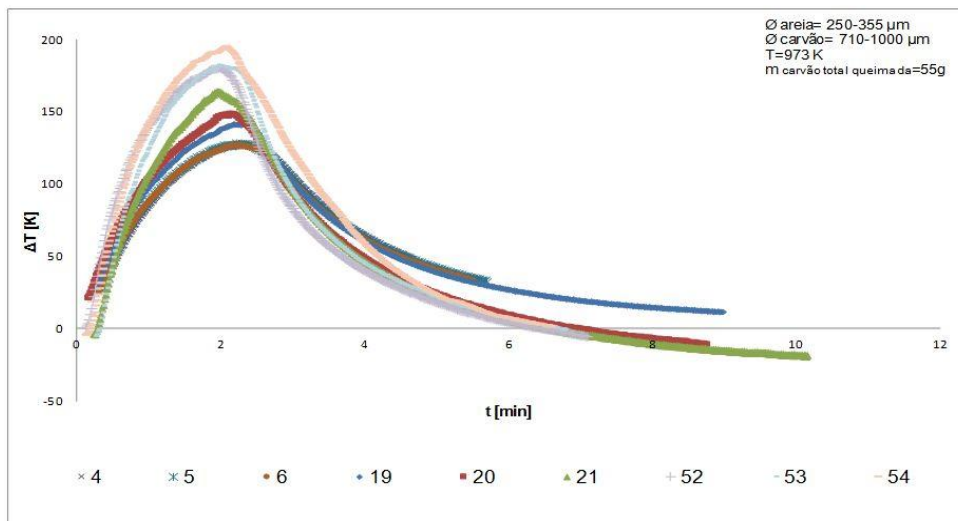


Figura 5.6 - Aumentos de temperatura para uma sequência de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1grama: $T_{const} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ø} = 710\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$)

Na Figura 5.6 estão representadas todas as curvas de variação de temperatura no leito fluidizado para cargas de carbonizado com diâmetro compreendido entre 710-1000 μm . Da mesma forma, a legenda do gráfico representa a ordem de adição das porções de carbonizado adicionadas ao leito.

Em condições de fluidização, observa-se uma variação de temperatura de cerca de 130 K (ensaios 4, 5 e 6) e 140 K (ensaio 19). O comportamento típico das curvas apresentadas é semelhante ao já apresentado, diferindo o momento em que se atinge o máximo de temperatura, sensivelmente aos 2,2 minutos de ensaio.

O comportamento da variação de temperatura para condições de desfluidização no leito é idêntico ao perfil de desfluidização apresentado nos ensaios anteriores para granulometrias mais baixas. Neste caso, o máximo de temperatura varia entre 150 K (ensaio 20), 170 K (ensaio 21), 180 K (ensaio 52 e 53) e 200 K (ensaio 54), que são atingidos, aproximadamente, aos 2 minutos de ensaio.

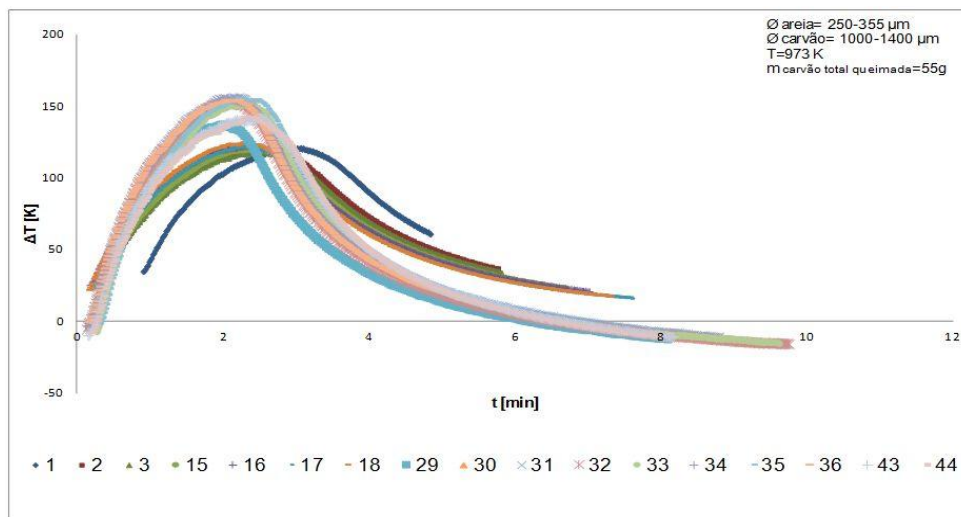


Figura 5.7 - Aumentos de temperatura para uma sequência de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1 grama: $T_{\text{const}}= 700$ °C, $\varnothing=1000-1400\mu\text{m}$)

Os ensaios apresentados na Figura 5.7 dizem respeito às curvas de variação de temperatura do leito fluidizado durante a combustão de partículas de carbonizado com diâmetro compreendido entre 1000-1400 μm . Da mesma forma que os ensaios anteriores, a legenda do gráfico representa a ordem de adição das cargas de carbonizado ao leito.

As curvas referentes a boas condições de fluidização, mostram uma variação de temperatura no leito de cerca de 130 K (ensaios 1, 2, 3, 15, 16, 17 e 18). O comportamento das curvas apresentadas é semelhante ao comportamento típico já apresentado, sendo que o máximo de temperatura se atinge, sensivelmente, aos 2,5 minutos de ensaio.

Os ensaios que apresentam o comportamento típico de condições de desfluidização, mostram máximos de variação de temperatura de 140 K (ensaio 29), 150 K (ensaio 32) e 160 K (ensaio 30, 31, 33, 34, 35, 36, 43, 44). Estes máximos foram atingidos, aproximadamente, aos 2,1 minutos de ensaio.

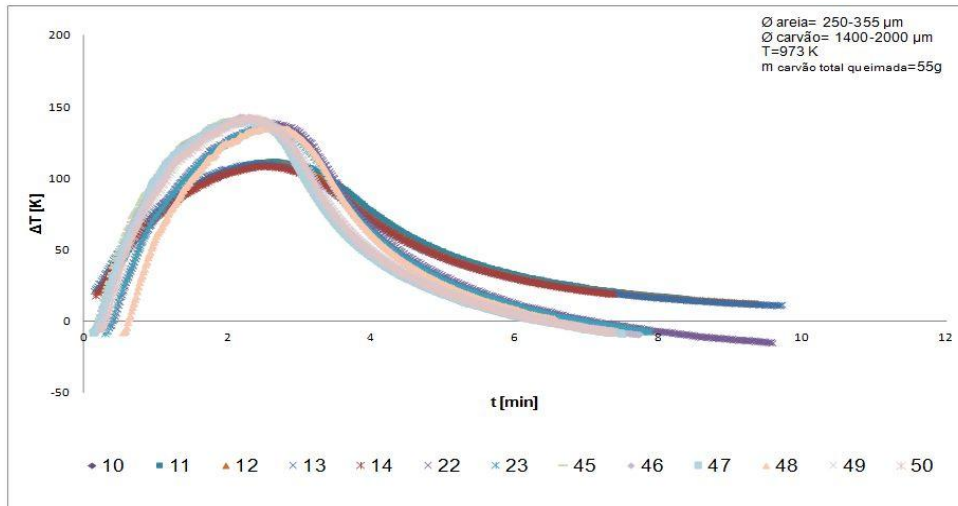


Figura 5.8 - Aumentos de temperatura para uma sequencia de ensaios de combustão de um leito (réplicas de 1grama: $T_{\text{const}}=700$ °C, $\varnothing=1400-2000\mu\text{m}$)

Na Figura 5.8 estão representadas todas as curvas de variação de temperatura no leito fluidizado durante a combustão de partículas de carbonizado com diâmetro compreendido entre 1400-2000 μm . Da mesma forma que anteriormente, a legenda do gráfico representa a ordem de adição das cargas de carbonizado referentes a cada combustão.

Com partículas deste diâmetro, e em condições de boa fluidização, obtém-se uma variação de temperatura de cerca de 120 K (ensaios 10, 11, 12, 13 e 14). O comportamento das curvas apresentadas é semelhante ao comportamento típico da temperatura em condições de fluidização já apresentado. Atinge-se um máximo de temperatura no leito fluidizado, sensivelmente aos 2,8 minutos de ensaio.

Em condições de desfluidização, observa-se também o comportamento típico já descrito, sendo o máximo de variação de temperatura de 150 K (ensaios 22, 23, 45, 46, 47, 48, 49, 50) e atingido, aproximadamente, aos 2,4 minutos de ensaio.

Em relação ao conjunto de ensaios realizados a 700 °C, pode concluir-se que este apresenta um padrão uniforme no comportamento das temperaturas dos diferentes diâmetros de carbonizado. Em condições de boa fluidização verificou-se que, quanto

mais pequena é a granulometria de carbonizado adicionado, maior é o aumento de temperatura observado no leito, em relação à temperatura imposta ao forno.

No que diz respeito ao tempo de ensaio, parece haver um padrão uniforme no momento em que se atingem os máximos de temperatura em cada carga de carbonizado, quer para o mesmo ensaio quer em comparação com os restantes. Ao comparar os dados de máximo de temperatura em função do tempo de ensaio para as quatro gamas de carbonizado utilizadas, verifica-se que para diâmetros menores, os máximos de temperatura atingem-se em menor tempo relativamente aos diâmetros superiores.

5.2.2 ENSAIOS A 800 °C

Os ensaios representados na Figura 5.9 dizem respeito às curvas de variação de temperatura dos ensaios cuja temperatura de operação imposta ao reator foi 800 °C, onde se usaram diferentes granulometrias de carbonizado. Neste ensaio verificou-se que a adição de um total de 12 gramas de carbonizado permitia ao leito desfluidizar totalmente. Nestas circunstâncias verifica-se que a desfluidização ocorreu na presença de 0,68% de cinza acumulada no leito (Eq. 3.10).

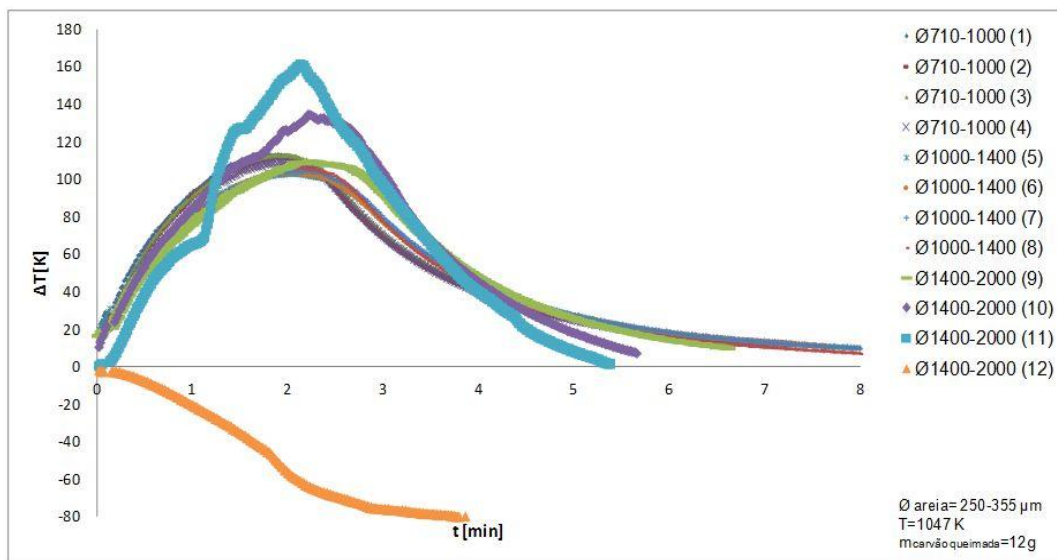


Figura 5.9 - Representação gráfica do efeito da variação do diâmetro de carbonizado ($T_{\text{const}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

O reator operou em condições de fluidização durante as nove cargas iniciais, onde se observa um comportamento idêntico ao apresentado para condições de fluidização. O aumento de temperatura no leito foi de cerca de 120 K.

Nos ensaios seguintes observa-se que as condições de fluidização foram piorando (observação de escoamento preferencial à superfície do leito) e a mobilidade das partículas do leito foi sendo afetada pelo acumular de cinzas sobre a superfície das partículas, até que forçou a paragem do sistema. Ao se adicionar a décima grama de carbonizado, o comportamento da temperatura no leito fluidizado assemelha-se a uma curva de temperatura em condições de desfluidização, o mesmo acontece para a carga seguinte de carbonizado ao reator. Visualmente foi possível observar que a fluidização ocorria em sítios específicos, e não por todo o leito como acontece em situações de fluidização borbulhante. A última carga ao reator resultou na desfluidização total do sistema (ensaio Ø1400-2000 (12)), onde se observa que a temperatura do leito fluidizado baixou a temperatura de operação.

De uma forma geral, em condições de fluidização o aumento de temperatura foi na ordem dos 120 K e em condições de desfluidização de 140 K e 170K.

5.2.3 ENSAIOS A 900 °C

Os ensaios representados na Figura 5.10 dizem respeito às curvas de variação de temperatura dos ensaios cuja temperatura de operação foi de 900 °C, onde se usaram diferentes granulometrias de carbonizado. Neste ensaio adicionou-se um total de 12 g de carbonizado até o leito desfluidizar totalmente, à semelhança do ensaio a 800 °C. Nestas circunstâncias verifica-se que a desfluidização ocorreu na presença de 0,68% de cinza acumulada no leito (Eq. 3.10).

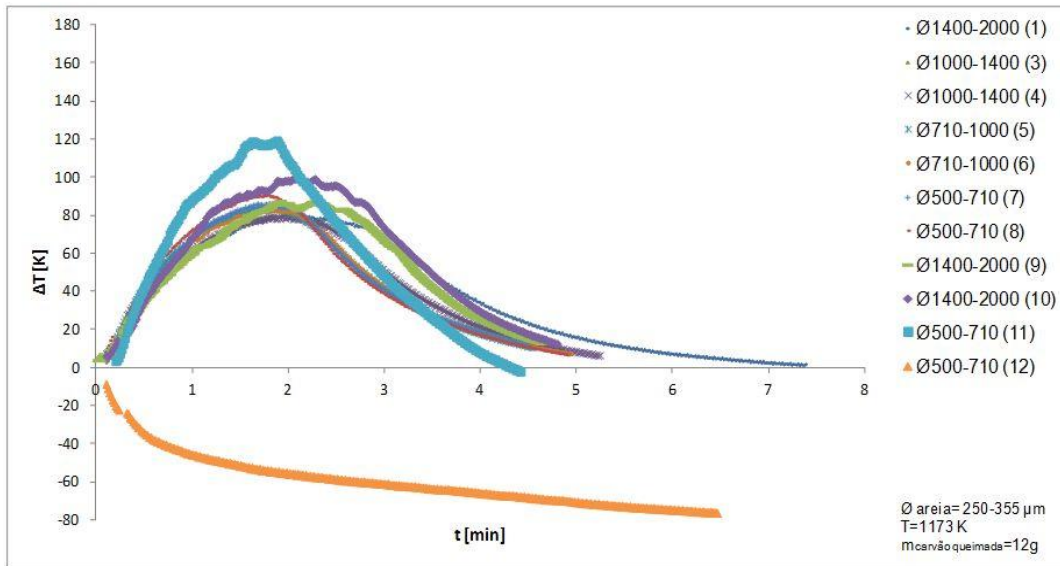


Figura 5.10 - Representação gráfica do efeito da variação do diâmetro de carbonizado ($T_{\text{const}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

O ensaio Ø1400-2000 μm (2) não consta no gráfico devido a problemas operacionais que impediram a medição correta do comportamento da temperatura ao longo do tempo.

O reator operou em condições de fluidização durante os dez ensaios (cargas de 1 grama de carbonizado), onde se atingiu um aumento de temperatura de cerca de 100 K. As curvas dos ensaios, quer em condições de fluidização quer em condições de desfluidização, assemelham-se às curvas típicas já apresentadas. Ao adicionar a décima primeira carga (1 grama) de carbonizado (Ø500-710 μm (11)) a variação de temperatura atinge um máximo de 120 K evidenciando uma desfluidização eminente. A última carga ao reator resultou na desfluidização total do sistema (ensaio Ø500-710 (12)), onde a temperatura do leito baixou a temperatura de operação ($\Delta T < 0$) uma vez que houve formação de uma camada superficial onde ocorreu a combustão do carbonizado adicionado.

De uma forma geral, em condições de fluidização o aumento de temperatura foi na ordem dos 100 K e em condições de desfluidização de 130K. Em termos do tempo de ensaio, os máximos de variação de temperatura para as condições de fluidização e desfluidização, são atingidos em momentos diferentes, 2 minutos e 1,9 minutos respetivamente.

5.3 ACUMULAÇÃO DE CINZAS E AGLOMERAÇÃO DO LEITO

No final dos ensaios de combustão o leito apresentava impurezas e aglomerações nas partículas do leito resultantes das cinzas libertadas pela combustão das cargas sucessivas de carbonizado. As Figura 5.11 e Figura 5.12, ilustram o aspeto final (cor e aglomeração) das partículas de leito. Estes materiais foram recolhidos e sujeitos a análise XRF, XPS, EDS e SEM com vista a identificar química e morfológicamente as referidas aglomerações. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e no Centro de Estudos de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

Durante ensaios de combustão, o carbonizado foi adicionado sobre o leito na situação de não fluidizado, após o que se dava início ao ensaio de combustão com a admissão de ar de fluidização. Na Figura 5.13 encontra-se um exemplo de um leito obtido após atingir a condição de desfluidização: uma parte do leito, por baixo, idêntico ao original, e por cima uma camada fracamente aglomerada pouco densa e mais escura. A contaminação do leito ao longo do uso foi visível em termos de coloração e agregação, como mostra a Figura 5.14, onde também é possível observar as incrustações formadas no vidro do reator.

A Figura 5.11, Figura 5.13 e Figura 5.14 dizem respeito a um ensaio a 700 °C que permitiu a combustão de um total de 55 g de carbonizado até atingir a condição de desfluidização. A Figura 5.12 diz respeito a um ensaio a 900 °C que levou cerca de 12 g de carbonizado até desfluidizar. A diferença de cor dos aglomerados (ver Figura 5.11 e Figura 5.12) é nítida, e está relacionada com a acumulação de cinzas resultantes da quantidade de carbonizado consumido num ensaio ser maior no primeiro caso que no outro (3,1% e 0,68% de cinza, respetivamente).

As secções seguintes mostram os resultados de um conjunto de análises químicas e morfológicas executadas sobre os leitos aglomerados referidos.

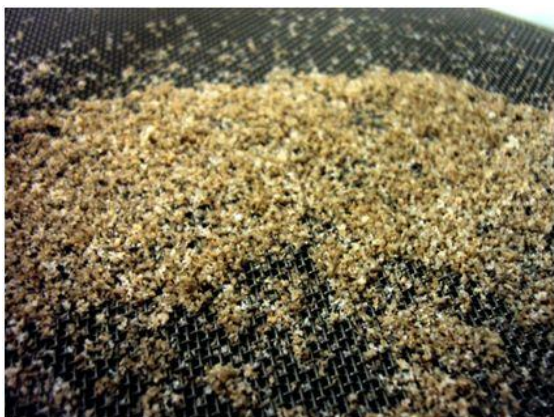


Figura 5.11 - Aglomerado do leito tratado a temperatura constante $T_{const}=700\text{ °C}$ (amostra C)

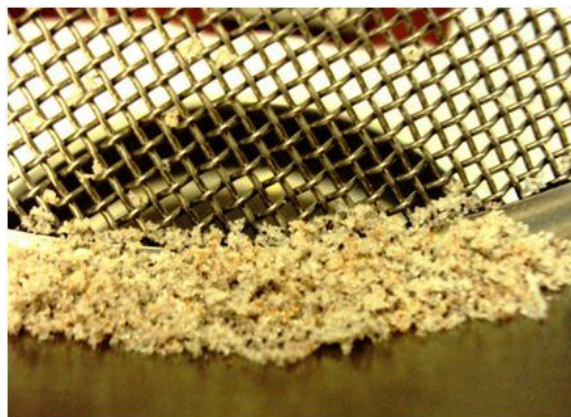


Figura 5.12 - Aglomerado do leito tratado a temperatura constante $T_{const}=900\text{ °C}$ (amostra B)



Figura 5.13 - Aspeto visual do reator de um leito desfluidizado ($T_{const}=700\text{ °C}$, amostra C)



Figura 5.14 - Aspeto visual do reator de leito desfluidizado com aglomerados ($T_{const}=700\text{ °C}$, amostra C)¹

¹ O reator foi inclinado, ligeiramente, para se observar/entender mais claramente a formação de aglomerado num ensaio de desfluidização.

5.3.1 ANÁLISE XRF

A análise química por fluorescência, detalhada na Tabela 5.1, está apresentada em termos de percentagem ponderal de óxidos de diferentes elementos. Na análise referente ao leito usado mas não aglomerado, os compostos maioritários foram SiO_2 (91,7%), Al_2O_3 (2,8%), CaO (2,19%) e K_2O (1,38). Os compostos maioritários encontrados nos aglomerados foram SiO_2 (93,9%), Al_2O_3 (1,86%), CaO (1,69%) e K_2O (1,04).

Os resultados das duas amostras mostram incongruência já que a acumulação de fundidos deveria diminuir o teor de sílica e aumentar o teor de óxidos de cálcio e de potássio.

Tabela 5.1 - Análise química por XRF do leito de sílica usado nos ensaios de combustão

Composto	Leito usado [%]	Aglomerados [%]
LOI	0,460	0,250
Na_2O	0,286	0,231
MgO	0,375	0,297
Al_2O_3	2,80	1,86
SiO_2	91,7	93,9
P_2O_5	0,159	0,146
SO_3	0,054	0,034
Cl	0,014	-
K_2O	1,38	1,04
CaO	2,19	1,69
TiO_2	0,082	0,074
Fe_2O_3	0,388	0,372

Para efeitos de comparação de diferentes métodos de análise entendeu-se por bem recalcular a análise XRF em termos de composição elementar molar numa base livre de oxigénio, obtendo-se assim a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Análise química (livre de oxigénio) do leito usado nos ensaios de combustão

Elemento	Leito usado [mol/mol_{mistura}]	Aglomerados [mol/mol_{mistura}]
Na	0,549	0,441
Mg	0,554	0,436
Al	3,26	2,16
Si	91,0	92,6
P	0,133	0,122
S	0,0402	0,0251
Cl	0,0235	-
K	1,47	1,73
Ca	2,30	2,13
Ti	0,0611	0,0782
Fe	0,289	0,0275

A análise química dos elementos vestigiais do leito usado por fluorescência (XRF) vem apresentada na Tabela 5.3 e mostra que os elementos maioritários são: Ba (106 ppm), e Cr (103,5 ppm). A análise química dos aglomerados mostrou que os elementos presentes em maior quantidade são: Mn (108,7 ppm) e Cr (88,7 ppm).

Tabela 5.3 - Análise elementar do leito de sílica usado após ensaios de combustão

Elemento	Leito usado [ppm]	Aglomerados [ppm]
V	4,0	4,0
Cr	103,5	88,7
Mn	74,9	108,7
Ni	19,4	8,3
Cu	6,3	6,9
Zn	9,8	10,2
Ga	2,4	1,9
Br	3,0	9,6
Rb	40,5	28,9
Sr	47,5	48,9
Y	2,9	2,9
Zr	23,2	33,0
Nb	1,8	0,8
Mo	3,4	2,2
Sn	-	3,1
Cs	-	5,8
Ba	106,0	71,3
Pb	8,2	7,7

5.3.2 ANÁLISE SEM

Dos ensaios realizados a temperatura constante, referidos na secção 5.2, foram tomadas amostras de dois ensaios realizados a 700 °C e 900 °C, para análise SEM e EDS.

5.3.2.1 LEITO AGLOMERADO POR COMBUSTÃO A T=700 °C

A Figura 5.15 mostra o aspeto das partículas do leito aglomerado no ensaio descrito na secção 5.2.1, efetuado à temperatura constante de 700 °C, onde se consumiram 55 gramas de carbonizado (correspondendo a 3,1% de cinza) até à desfluidização total do reator.

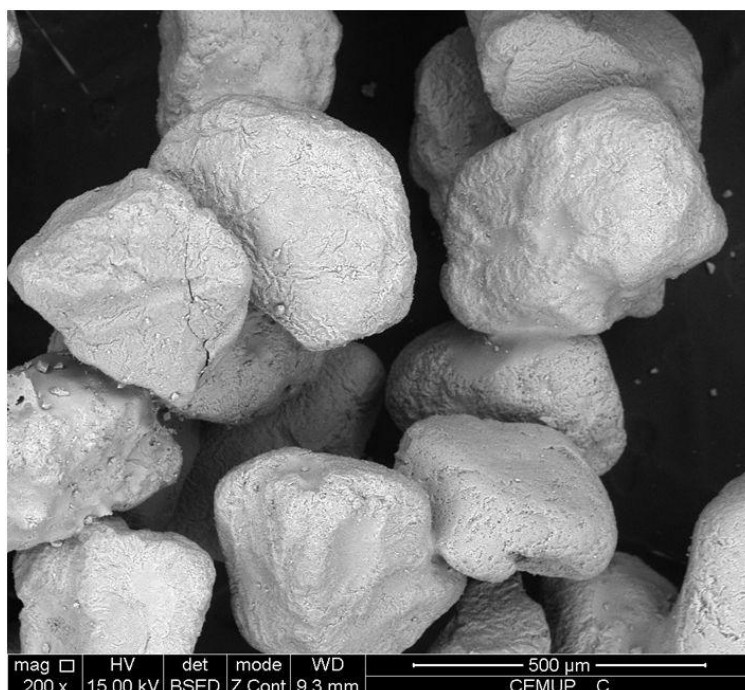


Figura 5.15 - Análise SEM de partículas de leito aglomerado (amostra C)

A Figura 5.15 mostra a agregação das partículas de areia observando-se dois aglomerados. Estas observações estão de acordo com os mecanismos de aglomeração apresentados na secção 2.3.1, embora neste caso, a aglomeração não seja tão severa, o que poderá estar relacionado com a temperatura de operação e com a quantidade de cinzas resultantes da combustão do carbonizado adicionado, mas também da composição dos compostos passíveis de formar eutéticos a temperaturas tão baixas de operação, como a usada neste ensaio em específico.

5.3.2.2 LEITO AGLOMERADO POR COMBUSTÃO A T=900 °C

A Figura 5.16 mostra o aspeto das partículas do leito aglomerado no ensaio descrito na secção 5.2.3, ensaio de temperatura constante a 900 °C, onde se consumiram 12 gramas de carbonizado (correspondendo a 0,68% de cinza) até à desfluidização total do reator.

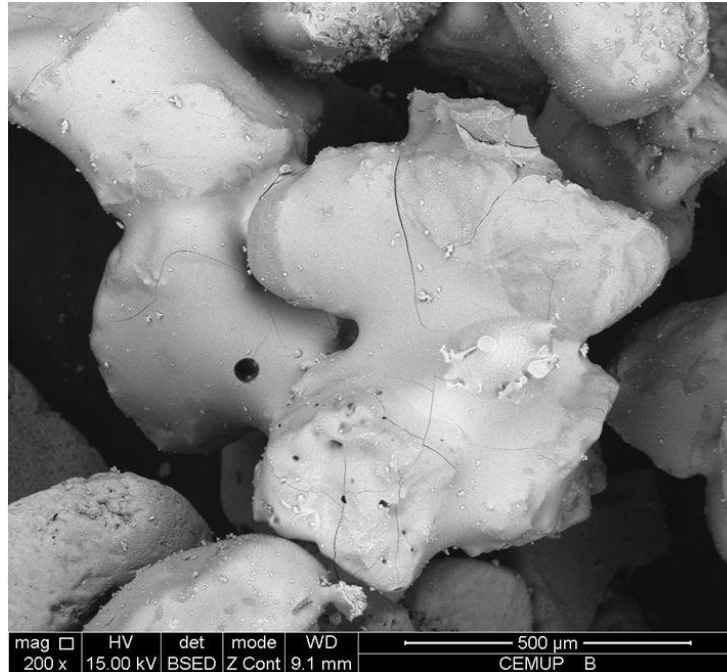


Figura 5.16 - Análise SEM de partículas de leito aglomerado (amostra B)

Na imagem nota-se bem o fenómeno de aglomeração por fusão de várias partículas, como refere a alínea c) da secção 2.3.1. Comparando esta imagem (Figura 5.16) com a da Figura 5.15, encontram-se diferenças significativas que se podem justificar pelas diferentes temperaturas usadas nos dois ensaios e conseqüentemente a quantidade de carbonizado consumido durante os dois ensaios. Nesta figura, as partículas parecem aglomeradas por fusão e revestidas por uma camada de material fundido que progressivamente vai unindo partículas de areia.

5.3.3 ANÁLISE EDS

A análise EDS foi outra técnica de análise usada para a identificação química dos elementos presentes nas amostras de aglomerados. Nestas análises são normais os

altos níveis de C uma vez que as amostras foram fixadas sobre uma fita adesiva à base de grafite.

Os resultados obtidos por EDS para as amostras B e C estão identificados na Tabela 5.4. A amostra B (relativa aos aglomerados dos ensaios a 900 °C) apresenta como elementos predominantes, numa base livre de carbono e oxigénio: Si (60,04%), Ca (14,45%), K (11,72%) e Al (9,14%). O cálculo feito para os valores numa base sem oxigénio apenas teve interesse para a amostra B, pois foi analisada com XRF e EDS. Já a amostra C (relativa aos aglomerados dos ensaios a 700 °C) apresenta como elementos predominantes, numa base livre de C: O (55,98%), Mg (12,54%), Ca (10,53%), Si (9,34%), K (6,76%) e P (2,41%).

Tabela 5.4 - Análise por EDS do leito aglomerado (percentagem atómica das amostras B e C)

Amostra	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn
B (900 °C, 12g)	5,44	60,85	0,52	1,05	3,08	20,24	-	-	3,95	4,87	-
	-	64,35	0,55	1,11	3,26	21,40	-	-	4,18	5,15	-
	-	-	1,54	3,11	9,14	60,04	-	-	11,72	14,45	-
C (700 °C, 55g)	5,95	52,65	0,48	11,79	-	8,78	2,27	1,32	6,36	9,90	0,50
	-	55,98	0,51	12,54	-	9,34	2,41	1,40	6,76	10,53	0,53
	-	-	1,16	28,48	-	21,21	5,48	3,19	15,36	23,91	1,21
C (700 °C, 55g_25kV)	10,57	50,52	0,71	6,14	-	19,73	0,93	0,49	6,01	4,89	-
	-	56,49	0,79	6,87	-	22,06	1,04	0,55	6,72	5,47	-

Relativamente à amostra B, que diz respeito ao leito aglomerado a 900 °C, e comparando os dados da Tabela 5.2 (coluna referente aos aglomerados) e Tabela 5.4 (dados referentes à amostra B em base livre de óxidos), não se encontram semelhanças nos resultados, apenas que o elemento predominante nas duas análises foi o silício, mas com valores muito discrepantes entre as duas análises.

A análise XRF de compostos derivados da cinza resultante da combustão de carbonizado e depositados à superfície das partículas de areia, poderá não ser a mais indicada para identificar os elementos presentes nos aglomerados uma vez que para esta análise as amostras sofrem uma preparação em que há uma trituração e homogeneização das partículas inteiras, o que acentua a abundância em sílica.

5.3.4 ANÁLISE XPS

A aplicação da técnica de análise XPS aos materiais que compõem o leito aglomerado necessita de algum cuidado de interpretação dos registos obtidos em virtude do facto das amostras serem essencialmente não condutoras, darem origem a um deslocamento sistemático (*shift*) dos diferentes picos dos diferentes elementos que estão presentes na superfície da amostra, como já foi referido anteriormente. Esta situação é suscetível de ser corrigida, impondo aos resultados uma correção (*shift*) baseada no desvio do carbono grafítico.

Para a análise XPS, foi selecionada uma única amostra de leito aglomerado obtido a partir da combustão de carbonizado à temperatura constante de 900 °C.

Na Tabela 5.5 estão representados os valores, em percentagem atómica, dos elementos presentes na superfície das partículas de areia aglomerada a 900 °C nos processos de combustão em leito fluidizado, utilizando a análise XPS. Visto a amostra não apresentar carbono na sua composição, ponderaram-se os dados sem contabilizar o carbono. Pela análise dos dados, a maior percentagem presente é de oxigénio, seguida de silício, cálcio e potássio (61,1%, 22,78%, 11,33% e 3,59%, respetivamente).

Comparando os dados obtidos com XPS (Tabela 5.5) e EDS (Tabela 5.4), realizados para a mesma amostra, observam-se diferenças nos valores em percentagem atómica. Os elementos maioritários presentes na análise EDS (oxigénio, silício, cálcio, potássio, alumínio e magnésio) também estão presentes na análise XPS mas com valores diferentes, embora nas duas análises os elementos maioritários fossem o oxigénio seguido do silício e cálcio. Estas diferenças devem-se às características de cada análise, mais propriamente ao nível de interação do feixe de energia na superfície da partícula superficial para a análise XPS e profunda para EDS.

Tabela 5.5 - Análise XPS dos elementos presentes no leito aglomerado em LF (percentagem atómica, amostra B)

Amostra	C 1s	O 1s	Na 1s	Mg 1s	Al 2p	Si 2p	K 2p1+2p3	Ca 2p1+2p3
	18,1	50,04	0,280	0,580	0,120	18,66	2,94	9,28
B (900 °C)	-	61,10	0,342	0,708	0,147	22,78	3,59	11,33
	-	-	0,879	1,820	0,377	58,57	9,228	29,13

A Figura 5.17 ilustra de forma geral o espectro de energias (survey) da análise XPS da amostra de leito aglomerado em ensaios de combustão em leito fluidizado com uma

temperatura de 900 °C, que permite identificar os principais elementos químicos presentes na superfície. Pela análise, os elementos presentes nesta amostra são: potássio, oxigénio, magnésio, silício e cálcio. O carbono embora presente (maior pico) não vem referido na análise, como já foi referido.

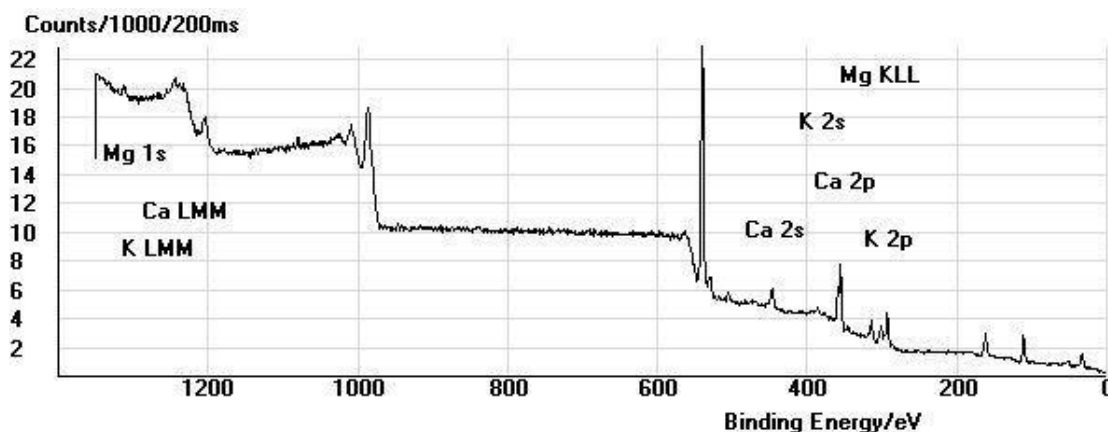


Figura 5.17 - Representação geral dos picos energéticos dos elementos presentes na areia do LF (survey da amostra B)

A Figura 5.18, Figura 5.20, Figura 5.21, Figura 5.22 e Figura 5.24 representam o espectro de energias da superfície da amostra para os elementos presentes maioritariamente (K, O, Mg, Si e Ca, respetivamente).

Para além da baixa profundidade de interação com as partículas, a análise XPS permite inferir o tipo de ligações preferenciais com outros elementos, o que muito pode contribuir para a identificação dos compostos responsáveis pela aglomeração das partículas de leito. Neste âmbito, é fundamental dispor de bases de dados XPS que permitam a identificação dos referidos compostos tendo em conta as energias de ligação dos diferentes elementos (*binding energy*).

De acordo com a Figura 5.18, o máximo de energia $2p_{3/2}$ do potássio encontra-se entre os 293 eV e 294 eV, e tendo por base a Figura 5.19, o potássio nesta amostra poderia estar ligado a compostos como o $KClO_4$ e K_3PO_4 , ou então a compostos como KNO_3 , KNO_2 (base de dados) o que realmente não faz grande sentido. Antes se esperaria encontrar potássio ligado ao oxigénio, sob formas "estabilizadas" pela sílica tal como deverá suceder no caso dos feldspatos ou no limite como no caso do vidro de base siliciosa. Contudo a base de dados consultada é omissa em relação a estes compostos (misturas) para a amostra de areia analisada na secção 4.3.2.4. Recorrendo a uma base

de dados disponível online (Orléans, 2012), o potássio nesta amostra poderia estar sob a forma de compostos como KNO_3 e KNO_2 .

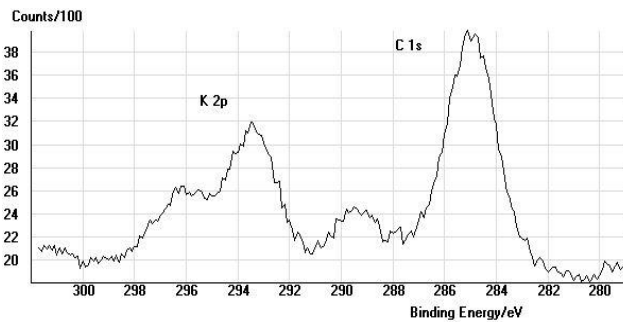


Figura 5.18 - Espectro de energias XPS para os elementos Potássio e Carbono (superfície externa, amostra B)

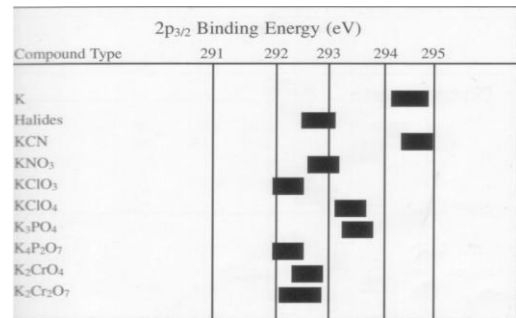


Figura 5.19 - Energias de ligação características Potássio

De acordo com a Figura 5.20, o máximo de energia 1s do oxigénio encontra-se entre os 531 eV e 533 eV, e tendo por base a base de dados disponível online, o oxigénio combina-se formando Al_2O_3 .

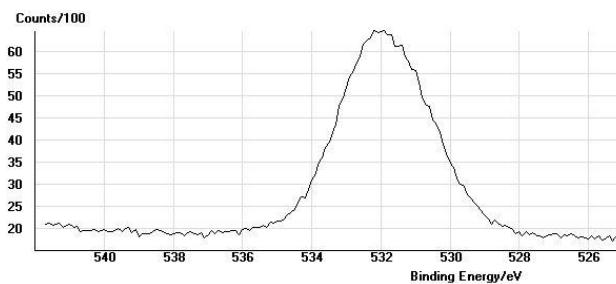


Figura 5.20 - Espectro de energias XPS para o elemento Oxigénio (superfície externa, amostra B)

De acordo com a Figura 5.21, o máximo de energia 1s do magnésio encontra-se entre os 1303 eV e 1305 eV, e tendo por base a base de dados disponível online, o magnésio nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO .

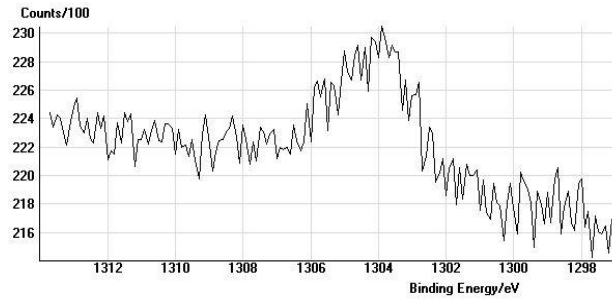


Figura 5.21 - Espectro de energias XPS para o elemento Magnésio (superfície externa, amostra B)

De acordo com a Figura 5.22, o máximo de energia 2p do silício encontra-se entre os 102 eV e 104 eV, e tendo por base a Figura 5.23, o silício nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o silicato e sílica, tal como para a amostra de areia analisada na secção 4.3.2.4. Pela base de dados, e com estes níveis de energia, o silício poderá formar SiOH, SiO₂, CaO.SiO₂, Si(OH)₄, sílica e quartzo.

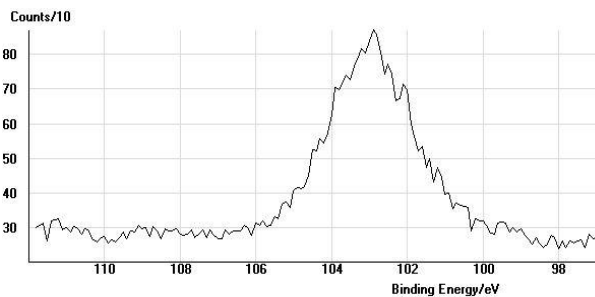


Figura 5.22 - Espectro de energias XPS para o elemento Silício (superfície externa, amostra B)

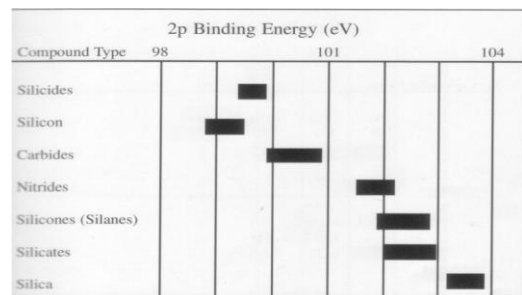


Figura 5.23 - Energias de ligação características do Silício

De acordo com a Figura 5.24, o máximo de energia 2p_{3/2} do cálcio encontra-se entre os 102 eV e 104 eV, e tendo por base a Figura 5.25, o cálcio nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o CaO, CaCO₃. Tomando a base de dados disponível online, o cálcio pode formar CaO, CaCO₃ e CaSO₄.

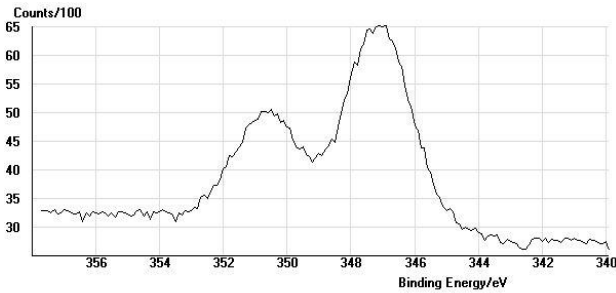


Figura 5.24 - Espectro de energias XPS para o elemento Cálcio (superfície externa, amostra B)

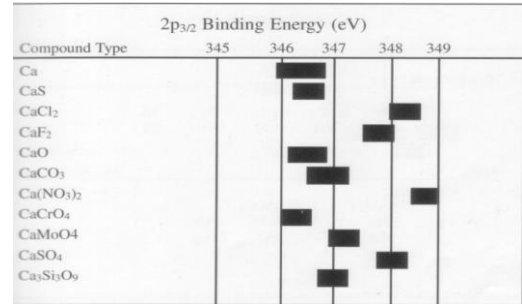


Figura 5.25 - Energias de ligação características do Cálcio

5.3.5 DIAGRAMA TERNÁRIO K_2O - CaO - SiO_2

A formação de aglomerados de partículas de areia de quartzo deve-se ao baixo ponto de fusão de certos compostos à base de potássio, que na presença de sílica fundem a temperaturas relativamente baixas formando eutéticos. Estes eutéticos levam à agregação do leito e posterior desfluidização. Ao longo do trabalho foi possível identificar três dos mais importantes elementos presentes na amostra de leito aglomerado, Si, K e Ca.

Atendendo aos dados relativos à análise XPS da amostra de leito aglomerado a 900 °C (amostra B) apresentados na Tabela 5.5, pode-se concluir em termos aproximados, que a composição molar em K_2O - CaO - SiO_2 é de 6%-32%-62%,

Tomando um diagrama de fases do sistema ternário K_2O - CaO - SiO_2 é possível localizar a referida composição (ver Figura 5.26) de onde se poderia concluir a temperatura de fusão esperada da mistura em causa.

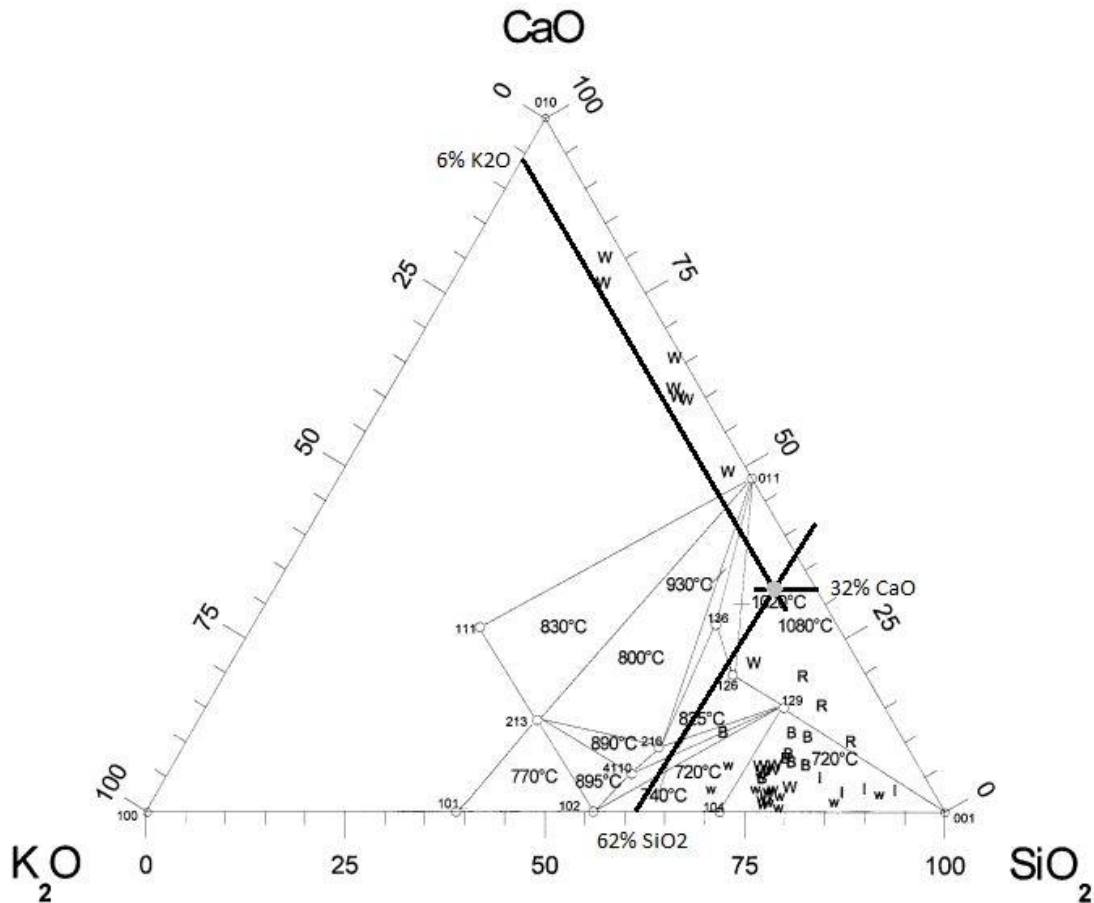


Figura 5.26 - Diagrama ternário K₂O-CaO-SiO₂ para a composição da amostra B (adaptado de Öhman *et al.*, 2000)

Localizado o ponto, de acordo com os valores indicados de composição molar, a mistura deveria fundir a uma temperatura de 1080 °C. Tendo em atenção que a temperatura de operação correspondente ao ensaio analisado foi de 900 °C, e que segundo os dados apresentados na secção 5.2.3, o máximo de temperatura atingida neste ensaio foi de cerca de 1010 °C (900+120), o valor obtido pelo diagrama ternário está acima da temperatura observada durante os ensaios.

Há que ter em atenção a pequena quantidade de potássio na amostra, que se deve ao facto de, neste ensaio, a desfluidização do leito ocorrer após a adição de 12 gramas de carbonizado, correspondendo a 0,68% de cinza agregada às partículas de leito.

O facto de ocorrer aglomeração a temperaturas mais baixas sugere que localmente se possam encontrar concentrações mais elevadas de K₂O.

5.4 ANÁLISE DO LEITO DE UM REATOR À ESCALA PILOTO

O ensaio descrito nesta secção foi realizado num reator de leito fluidizado à escala piloto, com uma temperatura de cerca de 800 °C, com uma condição de 7% de oxigénio e operou durante dois dias sem atingir a desfluidização com um caudal mássico de alimentação de biomassa de 3,36 kg/h.

5.4.1 ANÁLISE SEM

Comparando a Figura 5.27 com as figuras já apresentadas de partículas aglomeradas de leitos desfluidizados, a diferença é visível e prende-se com facto destas não estarem encaixadas nem aglomeradas, como aconteceu no reator de leito fluidizado à escala laboratorial. As partículas da imagem parecem não ter sofrido qualquer processo de tratamento, mas na verdade, apesar que não haver aglomeração durante este processo, a cor das partículas escureceu (ver Figura 4.1, amostra E).

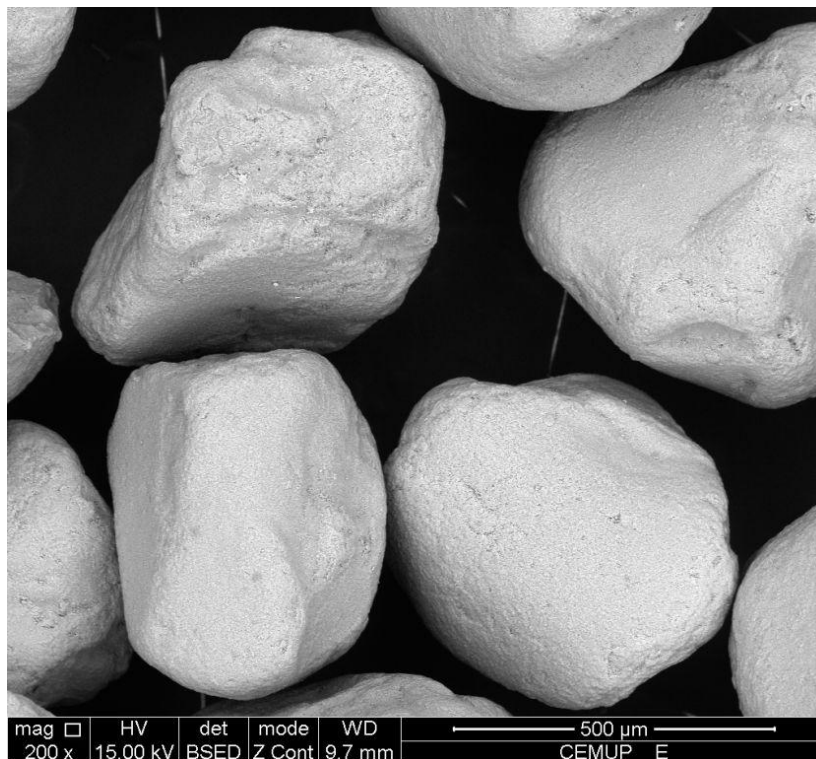


Figura 5.27 - Análise SEM de partículas de leito aglomerado (amostra E)

5.4.2 ANÁLISE EDS

Os resultados analíticos por EDS estão apresentados na Tabela 5.6 e apresentam como elementos predominantes, numa base livre de carbono, nomeadamente: O (60,64%), Ca (13,01%), Si (60,04%) e Mg (8,80%).

Tabela 5.6 - Análise por EDS no leito usado (percentagem atômica da amostra E)

Amostra	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn
E (global)	8,00	55,79	0,75	8,10	0,47	11,35	1,52	0,66	11,97	1,39
	-	60,64	0,82	8,80	0,51	12,34	1,65	0,72	13,01	1,51

5.4.3 ANÁLISE XPS

Na Tabela 5.7 estão representados os valores, em percentagem atômica, dos elementos presentes na superfície das partículas do leito em análise utilizando a análise XPS. Visto a amostra não apresentar carbono na sua composição, ponderaram-se os dados sem contabilizar o carbono. Pela análise dos dados, a maior percentagem presente é de oxigénio, seguida de cálcio, silício e magnésio (61,79%, 17,75%, 8,568% e 5,594%, respetivamente).

Comparando os dados obtidos com XPS (Tabela 5.7) e EDS (Tabela 5.6), realizados para a mesma amostra, observam-se diferenças nos valores em percentagem atômica. Os elementos maioritários presentes na análise EDS (oxigénio, cálcio, silício e magnésio) também estão presentes na análise XPS mas com valores diferentes, embora nas duas análises os elementos maioritários fossem o oxigénio seguido do cálcio, silício e magnésio. Estas diferenças devem-se às características de cada análise, mais propriamente ao nível de interação do feixe de energia na superfície da partícula.

Tabela 5.7 - Análise XPS dos elementos presentes no leito aglomerado em LF (em percentagem atômica, amostra E)

Amostra	C 1s	O 1s	Na 1s	Mg 1s	Si 2p	P 2p1+2p3	K 2p1+2p3	Ca 2p1+2p3	Mn 2p3
E	18,31	50,48	1,480	4,570	7,000	1,510	1,260	14,50	0,880
	-	61,79	1,812	5,594	8,568	1,848	1,542	17,75	1,077

A Figura 5.28 ilustra de forma geral o espectro de energias (survey) da análise XPS da amostra de leito em ensaios de combustão num reator de leito fluidizado à escala piloto

com uma temperatura de 800 °C, que permite identificar os principais elementos químicos presentes na superfície. Pela análise, os elementos presentes nesta amostra são: potássio, oxigénio, magnésio, silício e cálcio. O carbono não se contabiliza,

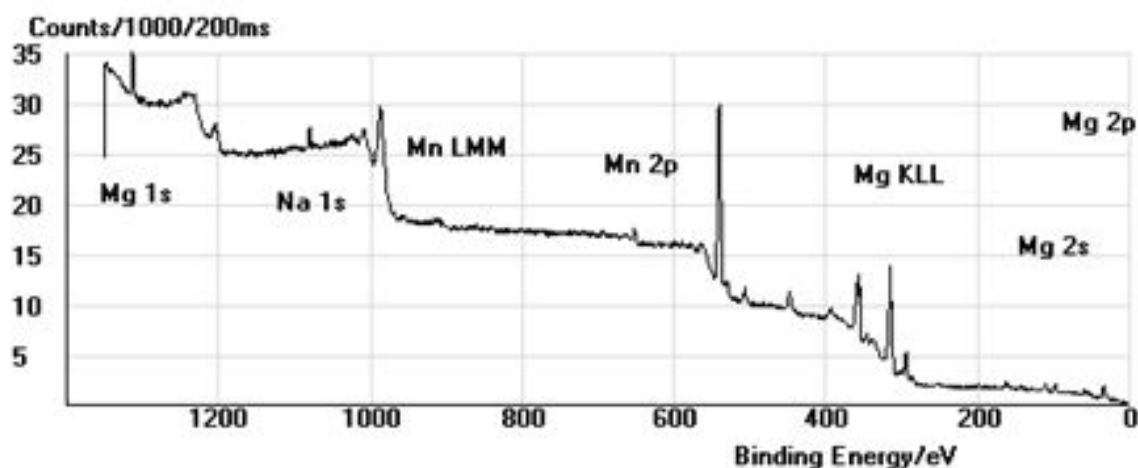


Figura 5.28 - Representação geral dos picos energéticos dos elementos presentes na areia do LF (survey da amostra E)

A Figura 5.29, Figura 5.31, Figura 5.32, Figura 5.33 e Figura 5.35 representam o espectro de energias da superfície da amostra para os elementos presentes maioritariamente (K, O, Mg, Si, Ca e Mn, respetivamente).

De acordo com a Figura 5.29, o máximo de energia $2p_{3/2}$ do potássio encontra-se entre os 292 eV e 294 eV, e tendo por base a Figura 5.30, o potássio nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o KNO_3 , $KClO_4$, K_3PO_4 , K_2CrO_4 e K_2CrO_4 , o que realmente não faz grande sentido. Antes se esperaria encontrar potássio ligado ao oxigénio, sob formas "estabilizadas" pela sílica tal como deverá suceder no caso do vidro de base siliciosa. Contudo a base de dados consultada (Orléans, 2012), como já referido, é omissa em relação a estes compostos (misturas).

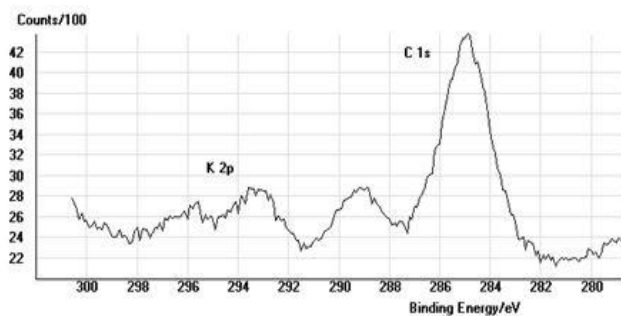


Figura 5.29 - Espectro de energias XPS para os elementos Potássio e Carbono (superfície externa amostra E)

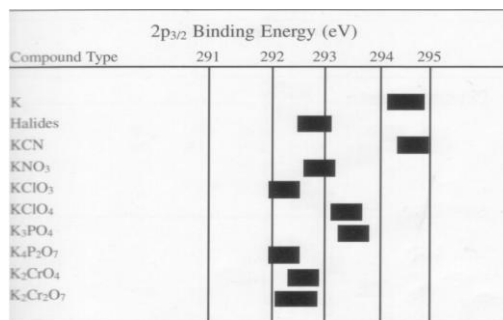


Figura 5.30 - Energias de ligação características Potássio

De acordo com a Figura 5.31, o máximo de energia 1s do oxigénio encontra-se entre os 529 eV e 532 eV, e tendo por base a base de dados disponível online, o oxigénio combina-se formando Al_2O_3 e $Al(OH)_3$.



Figura 5.31 - Espectro de energias XPS para o elemento Oxigénio (superfície externa, amostra E)

De acordo com a Figura 5.32, o máximo de energia 1s do magnésio encontra-se entre os 1303 eV e 1305 eV, e tendo por base a base de dados disponível online, o magnésio nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o $Mg(OH)_2$ e MgO .

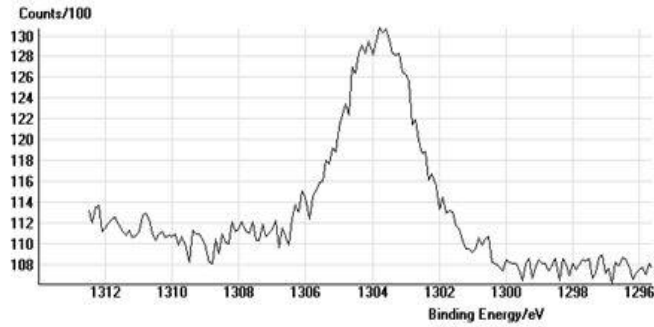


Figura 5.32 - Espectro de energias XPS para o elemento Magnésio (superfície externa, amostra E)

De acordo com a Figura 5.33, o máximo de energia 2p do silício encontra-se entre os 101 eV e 103 eV, e tendo por base a Figura 5.34, o silício nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o silicato e nitritos. Pela base de dados, e com estes níveis de energia, o silício poderá formar $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, silicatos e sílica .

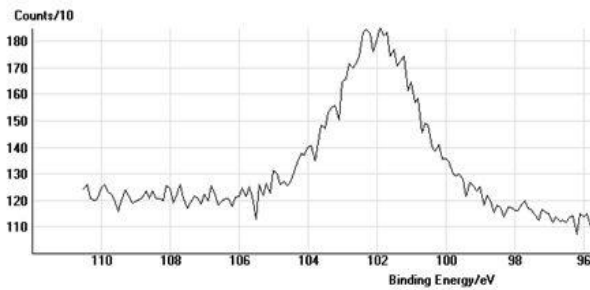


Figura 5.33 - Espectro de energias XPS para o elemento Silício (superfície externa, amostra E)

Compound Type	2p Binding Energy (eV)		
	98	101	104
Silicides			
Silicon			
Carbides			
Nitrides			
Silicones (Silanes)			
Silicates			
Sílica			

Figura 5.34 - Energias de ligação características do Silício

De acordo com a Figura 5.35, o máximo de energia $2p_{3/2}$ do cálcio encontra-se entre os 346 eV e 348 eV, e tendo por base a Figura 5.36, o cálcio nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o CaO , CaCO_3 e $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$. Sendo que pela base de dados disponível online, o cálcio pode formar CaO , CaCO_3 .

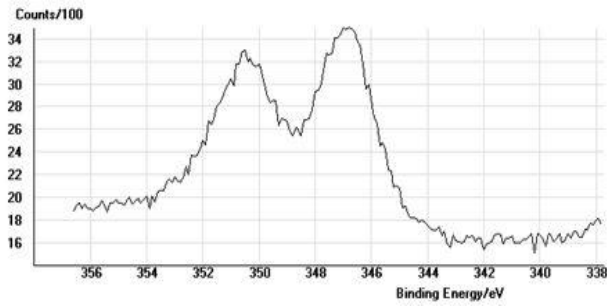


Figura 5.35 - Espectro de energias XPS para o elemento Cálcio (superfície externa, amostra E)

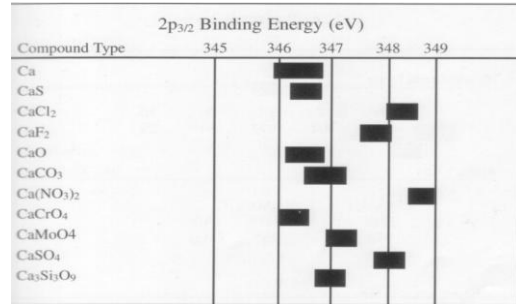


Figura 5.36 - Energias de ligação características do Cálcio

De acordo com a Figura 5.37, o máximo de energia 2p_{3/2} do manganês encontra-se entre os 640 eV e 645 eV, e tendo por base a Figura 5.38, o manganês nesta amostra poderá estar ligado a compostos como o MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄ e MnO₂. Sendo que pela base de dados disponível online, o manganês pode formar, além dos referidos, MnSiO₃

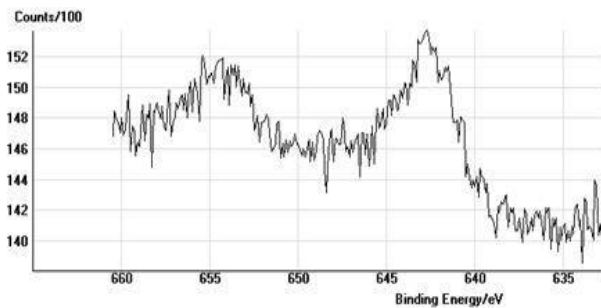


Figura 5.37 - Espectro de energias XPS para o elemento Manganês (superfície externa amostra E)

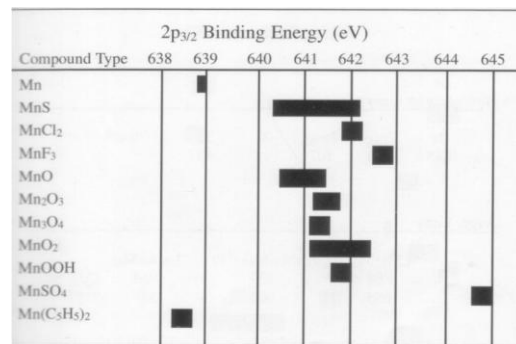


Figura 5.38 - Energias de ligação características do Manganês

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO DE ENSAIOS DE COMBUSTÃO

Neste capítulo, a adição de cargas de partículas de carvão foi efetuada em condições de operação e monitorização diferentes, nomeadamente ao nível da concentração de entrada de O_2 , e envolvendo o registo do caudal de gás e da composição dos gases de saída (CO_2 , CO e O_2), bem como o registo da temperatura ao longo do ensaio.

Nestes ensaios a granulometria de leito nos ensaios de combustão foi de 180-250 μm e a de carbonizado variou entre 500-2800 μm (dependendo das condições pré-estabelecidas para cada ensaio). Neste âmbito foram estudadas três diferentes temperaturas, 905 °C, 880 °C e 780 °C, e duas condições distintas de concentração de oxigénio, 11% e 5% no gás à entrada através da mistura de ar com azoto. A exemplo de ensaios anteriores, o reator de leito fluidizado laboratorial foi operado por adição de cargas sucessivas de carbonizado de cerca de 5 gramas por cada carga. A acumulação de eutéticos no leito durante a combustão sucessiva das cargas conduziu à condição de desfluidização, tal como já referido em capítulos anteriores.

Foi feita uma verificação dos caudais que atravessavam os rotâmetros e os caudalímetros, tendo-se verificado uma diferença de cerca de 3% entre os valores dos caudais medidos nos rotâmetros e nos caudalímetros. Por se tratar de um erro pequeno, considerou-se aceitável trabalhar nestas condições, tendo sido os registos dos caudalímetros aqueles que foram usados para a realização dos diferentes cálculos deste capítulo. Foi feita também uma avaliação da consistência da informação através de balanço mássico e recorrendo ao modelo apresentado na secção 2.2.3. Embora alguma da informação adquirida não fizesse parte dos objetivos do trabalho, optou-se por apresentar a totalidade da informação fornecida pelo sistema de aquisição de dados com um tratamento semelhante ao capítulo anterior.

6.1 ENSAIOS DE COMBUSTÃO COM 11% DE O_2

Os ensaios de combustão usando uma mistura gasosa de 11% em oxigénio, foram realizados para as temperaturas de 880 °C e 905 °C.

6.1.1 ENSAIOS A 880 °C

Na Tabela 6.1 estão resumidas as condições de operação nesta série de ensaios. A mesma tabela apresenta também as massas de produtos gasosos recuperadas, calculadas de acordo com o modelo de balanço mássico apresentado na secção 3.7.

Pela análise da tabela indicada pode concluir-se que não foi possível recuperar, na forma de gases (CO_2 e CO), a totalidade do carbono adicionado. A explicação para esta situação pode dever-se ao fenómeno de elutriação de carbono sob a forma de partículas muito finas (fuligem) como parece sugerir a análise SEM da Figura 6.36 e Figura 6.37. Esta massa elutriada depende da velocidade de escoamento do gás e da velocidade terminal das partículas.

Tabela 6.1 - Condições de ensaio e estimativa da massa de carbonizado elutriada (11% O_2 e 880 °C)

Ensaio	$T_{\text{operação}}$ [K]	$\varnothing_{\text{carvão}}$ [μm]	Caudal [$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$]	$m_{\text{C inicial}}$ [g]	$m_{\text{C recuperada}}$ [g]	$\Delta m_{\text{C elutriada}}$ [g]
1	1081	500-710	4,00	5,00	4,00	1,00
2	1081	710-1000	4,00	5,00	3,99	1,01
3	1081	1000-1400	4,00	5,00	3,83	1,17
4	1081	1400-2000	4,00	5,00	3,63	1,37
5	1081	2000-2800	4,00	5,00	4,20	0,80
6	1081	500-710	4,00	5,00	4,15	0,85
7	1081	710-1000	4,00	5,00	4,31	0,69

Na Figura 6.1 e Figura 6.2 estão representados, a título de exemplo, um ensaio de combustão em condições normais de fluidização (ensaio 2) e um exemplo de ensaio onde se observa a condição de desfluidização (ensaio 7), respetivamente, com os caudais mássicos de entrada e saída, e as frações molares dos gases de saída, para ensaios a 11% de O_2 e $T_{\text{const}}=880$ °C.

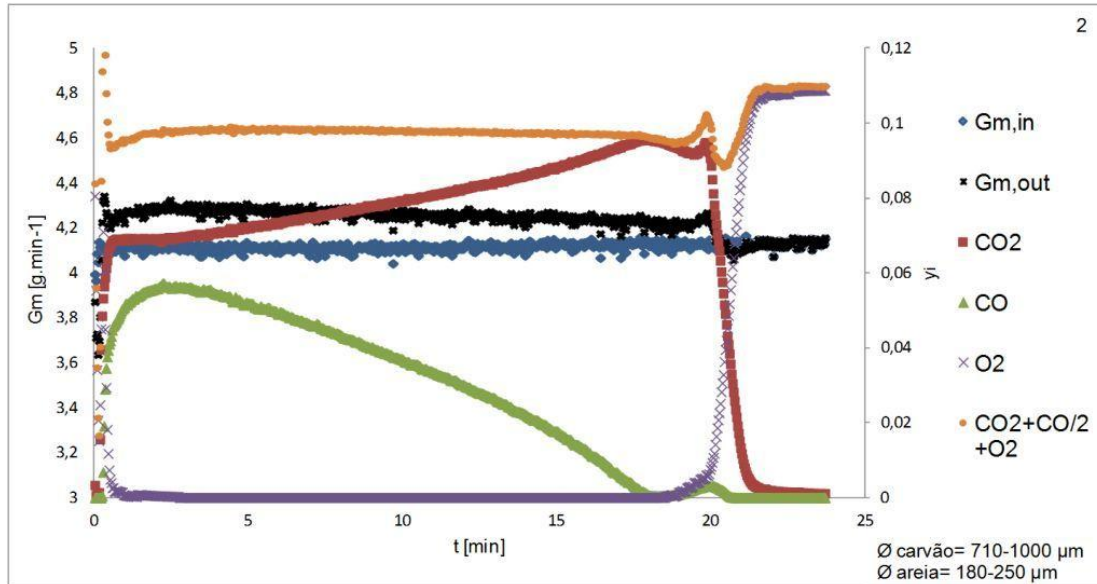


Figura 6.1 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (fluidização, 5g de carbonizado, 11% O₂, 880 °C)

De um modo geral, de acordo com a Figura 6.1, verifica-se o seguinte padrão durante o ensaio de combustão de uma carga de carbonizado: (a) a fração molar de O₂ atinge o valor zero e só recupera de forma abrupta, quando a combustão cessa; (b) a fração molar de CO, inicialmente com o valor zero, atinge um máximo ao fim de cerca de 2 minutos e diminui gradualmente à medida que o processo decorre, atingindo o zero antes da combustão cessar (neste caso, cerca de 2 a 3 minutos antes); (c) a fração molar de CO₂, tem comportamento oposto ao O₂, atingindo um valor inicial que depois aumenta progressivamente até atingir um máximo que imediatamente antecede a cessação da combustão. O aumento gradual de CO₂ e a diminuição de CO, expressos como oxigénio, reproduzem a quantidade deste à entrada ao longo de todo o ensaio, ou seja 11% de O₂, conforme se pode comprovar na Figura 6.1, traduzindo a ideia de que os analisadores estão bem calibrados.

Relativamente aos caudais mássicos representados na Figura 6.1, verifica-se que o caudal mássico de saída, calculado tendo em conta a composição gasosa de saída e o modelo descrito na secção 3.7, deverá ser superior ao caudal mássico de entrada pelo facto de para além do oxigénio arrasta o carbono que foi gasificado (nas formas de CO₂ e CO).

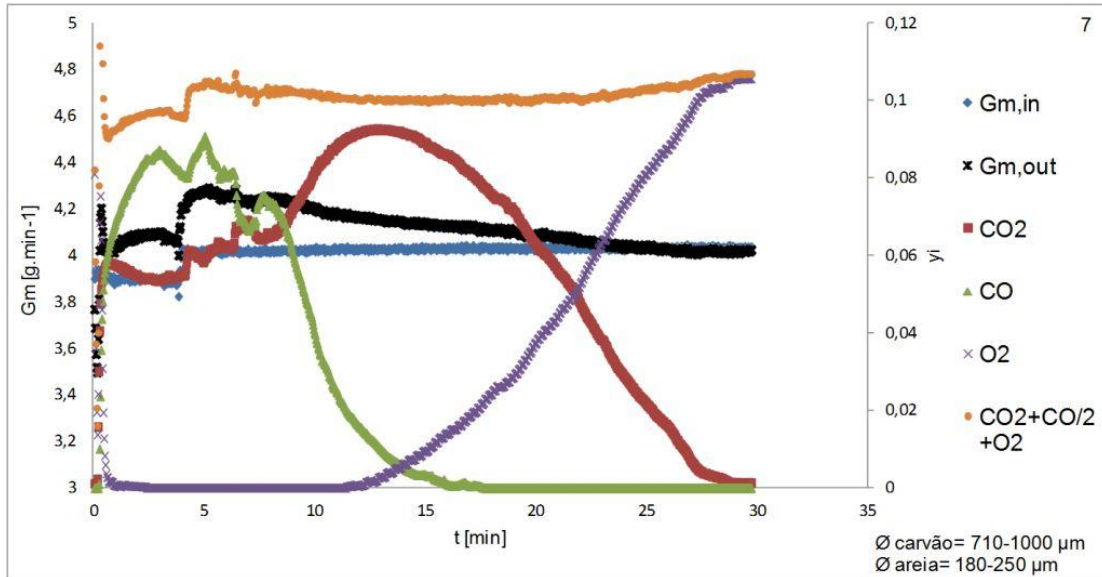


Figura 6.2 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (desfluidização, 5g de carbonizado, 11% O₂, 880 °C)

Na Figura 6.2 estão representadas as frações dos gases de saída, caudais de entrada monitorizados e os caudais de saída calculados ao longo do tempo de ensaio para a situação em que ocorre a desfluidização por acumulação de cinza, ao fim da combustão sucessiva de 7 cargas de carbonizados, num total de 35 gramas. Nestas circunstâncias verifica-se que a desfluidização ocorreu na presença de 2,0% de cinza acumulada no leito (Eq. 3.10).

A avaliar pelo comportamento da composição gasosa à saída e a temperatura, e comparando com um ensaio "normal" (Figura 6.1), facilmente se conclui sobre as dificuldades de mistura e acesso do oxigénio à superfície das partículas de carbonizado, que estão menos acessíveis, devido à existência de canais de escoamento preferencial (curto-circuito).

Os gráficos apresentados desde a Figura 6.3 até à Figura 6.9 representam o conjunto dos ensaios referidos na Tabela 6.1 para diferentes granulometrias de carbonizado, destacando-se o comportamento da temperatura do leito ao longo da combustão.

Comparando estes ensaios com os apresentados no capítulo 5 (21% O₂, 800 °C e 900 °C), pode verificar-se um aumento da massa de carbonizado adicionada ao leito até este desfluidizar. A explicação para esta diferença de comportamento, poderá estar ligada ao facto de por um lado neste capítulo cada ensaio de combustão ser antecedido por alguns

segundos de fluidização com azoto, o que permitia a redistribuição das partículas de carbonizado acumuladas na superfície do leito aquando da sua carga e a redistribuição da emissão de cinzas por todo o leito e não apenas pelas partículas da superfície (ver Figura 5.13). Nestas circunstâncias compreende-se que, conferindo menor mobilidade a estas partículas, mais rapidamente se atinge a condição de desfluidização. A combustão das partículas dispersas pelo leito permite assim uma distribuição mais homogénea pelas partículas do leito o que resulta numa menor concentração de eutéticos nas partículas de leito e um aumento do tempo de vida do leito.

Por outro lado a concentração de 11% de O_2 à entrada, não permite que o aumento da temperatura seja tão elevado como a 21%, o que poderá dar origem a menos eutéticos, aliás de acordo com o ensaio à temperatura de 700 °C, apresentado no capítulo 5.

No ensaio reportado na Figura 6.3 ocorreu uma alteração da posição da sonda de amostragem de gases, que sendo arrefecida com água corrente, ao ser colocada numa posição mais elevada permitiu uma elevação da temperatura do leito.

Numa visão global, os quatro ensaios realizados sucessivamente e em boas condições de fluidização (ver Figura 6.4, Figura 6.5, Figura 6.6 e Figura 6.7) mostram que o comportamento quer da temperatura quer da concentração dos gases à saída, ao longo do tempo, apresenta semelhanças entre si, tal como apresentado na Figura 6.1 embora se registre um aumento dos níveis de CO com a diminuição do diâmetro inicial das partículas de carbonizado. Registe-se ainda o tempo de combustão sensivelmente idêntico em todos os casos, evidenciando que a limitação à velocidade de reação química de combustão do carbonizado resulta da limitação ao caudal de oxigénio imposta ao reator.

A Figura 6.8 e Figura 6.9 ilustram a sequência de ensaios onde se verifica uma severidade crescente da condição de desfluidização, mais evidente no segundo caso através do comportamento da temperatura e da observação visual (escoamento preferencial); note-se ainda o elevado nível de CO que se observa na Figura 6.8 que evidencia dificuldades de transferência de massa no leito. Na Figura 6.9 o aumento brusco da temperatura no leito seguida de um abaixamento de temperatura acentuado e atingindo temperaturas inferiores ao forno, evidenciam as dificuldades de transferência de calor para as partículas imobilizadas de leito (ver também Figura 6.2).

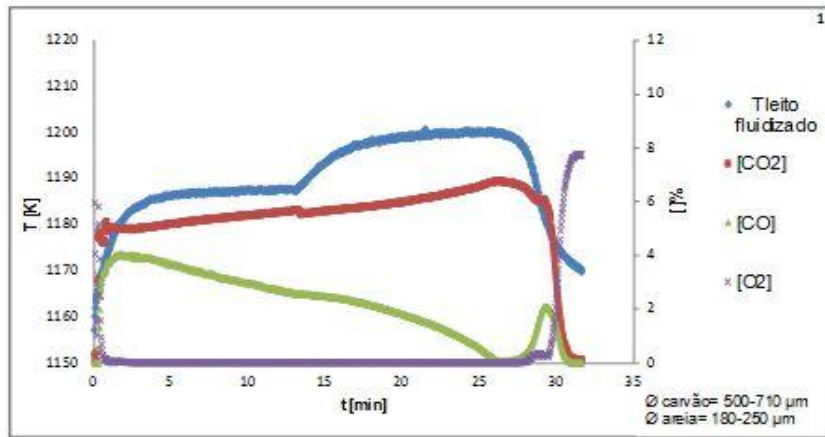


Figura 6.3 - Ensaio 1 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 880°C)

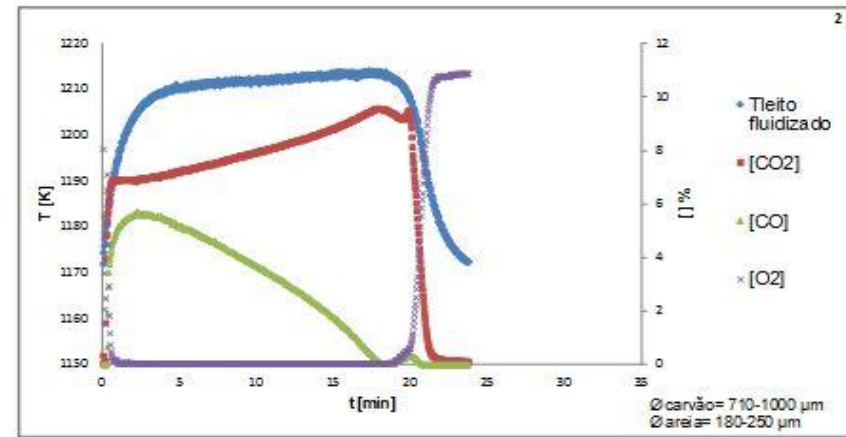


Figura 6.4 - Ensaio 2 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 880°C)

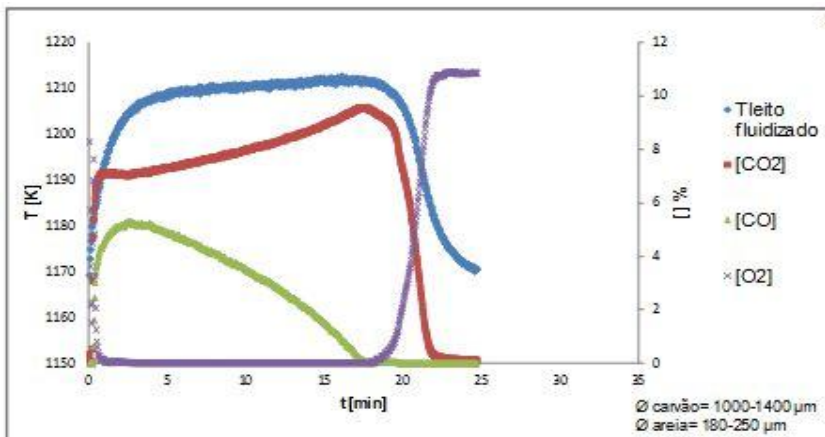


Figura 6.5 - Ensaio 3 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 880°C)

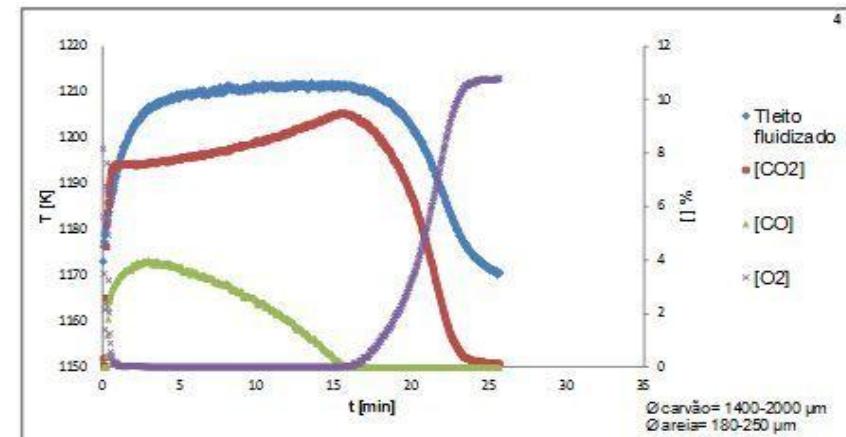


Figura 6.6 - Ensaio 4 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 880°C)

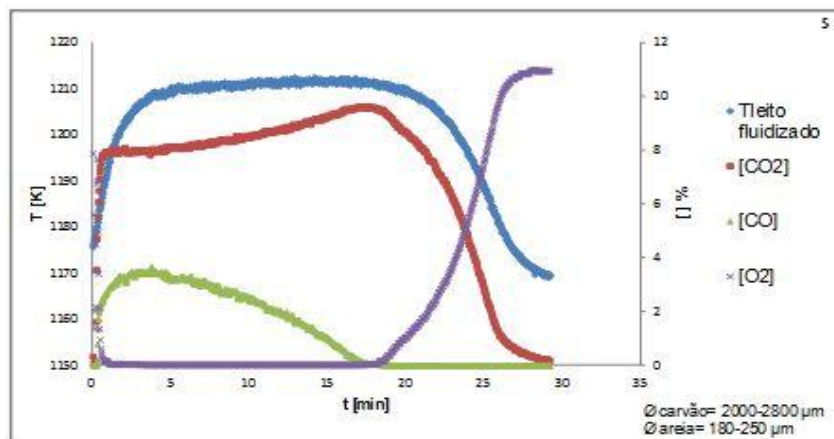


Figura 6.7 - Ensaio 5 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 880°C)

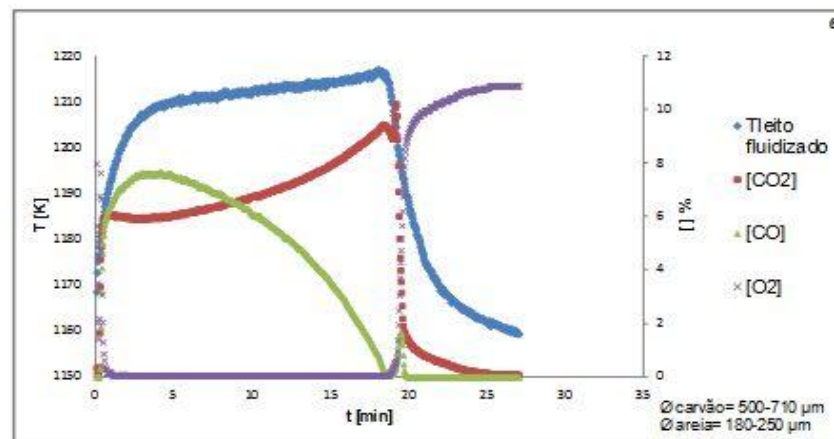


Figura 6.8 - Ensaio 6 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 880°C)

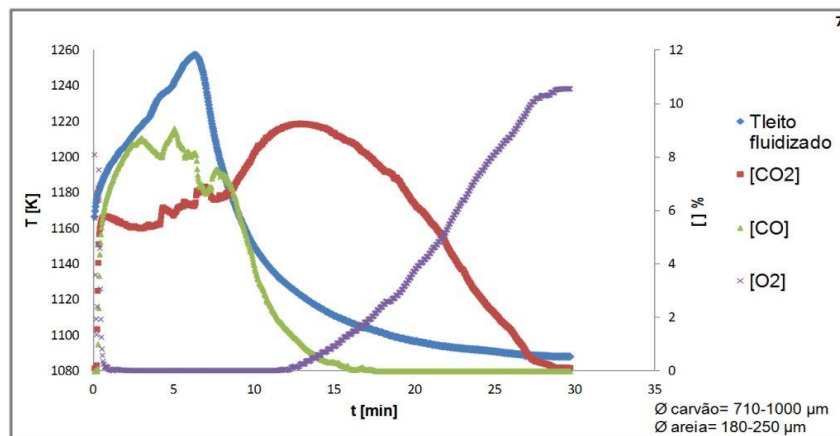


Figura 6.9 - Ensaio 7 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 880°C)

6.1.2 ENSAIOS A 905 °C

Na Tabela 6.2 estão resumidas as condições de operação nesta série de ensaios que decorreram para uma temperatura imposta ao reator de 905 °C. Da mesma forma que apresentado na secção anterior, a tabela apresenta as massas de carbonizado recuperadas e elutriadas durante o processo, calculadas de acordo com o modelo de balanço mássico apresentado na secção 3.7, tendo em conta o caudal de entrada e as concentrações observadas.

Pela análise da tabela indicada pode concluir-se que não foi possível recuperar, na forma de gases (CO₂ e CO), a totalidade do carbono adicionado. A explicação para esta situação pode dever-se ao fenómeno de elutriação de carbono sob a forma de fuligem, como já mencionado.

Tabela 6.2 - Condições de ensaio e estimativa da massa de carbonizado elutriada (11% O₂ e 905 °C)

Ensaio	T _{operação} [K]	Ø _{carvão} [µm]	Caudal [g.min ⁻¹]	mC inicial [g]	mC recuperada [g]	ΔmC elutriada [g]
1	1178	500-710	4,00	5,00	4,25	0,75
2	1178	710-1000	4,00	5,00	4,36	0,64
3	1178	1000-1400	4,00	5,00	4,14	0,91
4	1178	500-710	4,00	5,00	4,26	0,75
5	1178	710-1000	4,00	5,00	4,27	0,74
6	1178	1000-1400	4,00	5,00	3,93	1,09

Na Figura 6.10 e Figura 6.11 estão representados, a título de exemplo, os gráficos de fluidização (ensaio 3) e desfluidização (ensaio 6), respetivamente, com os caudais mássicos de entrada e saída, e as frações molares dos gases de saída, para estes ensaios a 11% de O₂ e T_{const}=905 °C.

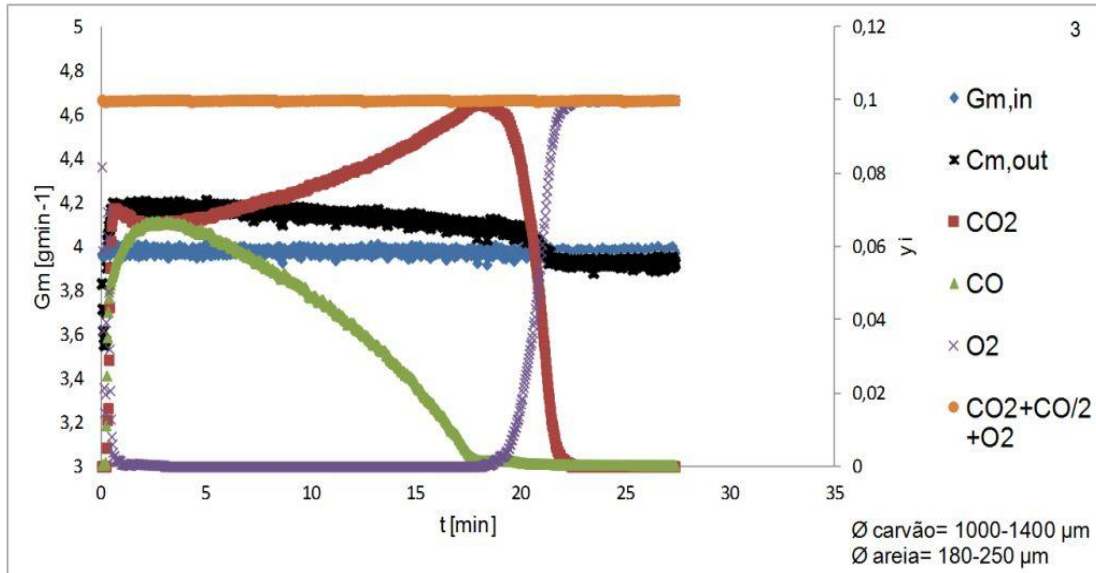


Figura 6.10 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (fluidização, 5g de carbonizado, 11% O₂, 905 °C)

De um modo geral, a Figura 6.10 mostra que não há grandes diferenças em relação ao padrão do perfil de concentrações do ensaio a 880 °C (ver Figura 6.1). Verifica-se também que o tempo de ensaio é idêntico, e neste caso as concentrações de CO são mais elevadas pois a granulometria deste ensaio é maior, quando comparada com a usada na Figura 6.1.

Este ensaio traduz também a ideia que os analisadores estão bem calibrados, pelas razões já apresentadas. Relativamente aos caudais mássicos representados, e tal como para os ensaios a 880 °C, o caudal mássico de saída é maior que o caudal mássico de entrada pelo facto de haver perdas de carbono que é arrastado nas formas de CO₂ e CO.

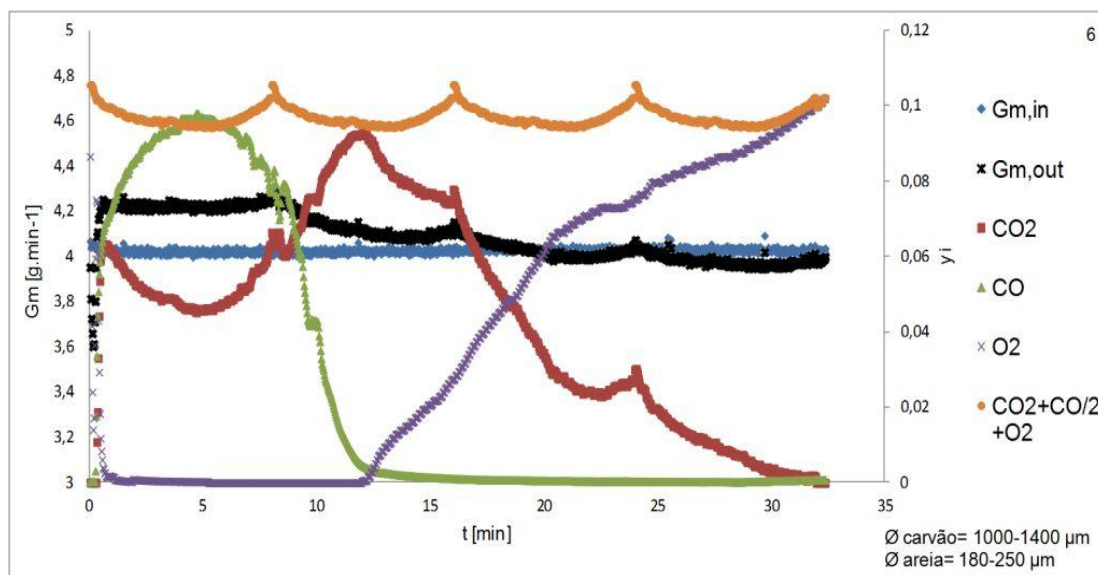


Figura 6.11 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (desfluidização, 5g de carbonizado, 11% O₂, 905 °C)

Na Figura 6.11 estão representadas as frações dos gases de saída e caudais de entrada monitorizados e caudais de saída calculados ao longo do tempo de ensaio para a situação em que ocorre a desfluidização por acumulação de cinza, ao fim da combustão sucessiva de 6 cargas de carbonizados, num total de 30 gramas. Nestas circunstâncias verifica-se que a desfluidização ocorreu na presença de 1,7% de cinza acumulada no leito (Eq. 3.10).

O comportamento da composição gasosa à saída e a temperatura, mostram as dificuldades de mistura e acesso do oxigénio à superfície das partículas de carbonizado, que estão menos acessíveis, devido à existência de canais de escoamento preferencial (curto-circuito).

Os gráficos apresentados desde a Figura 6.12 até à Figura 6.17 representam o conjunto dos ensaios referidos na Tabela 6.2 para diferentes granulometrias de carbonizado, onde se destaca o comportamento da temperatura do leito ao longo da combustão.

Comparando estes ensaios com os apresentados no capítulo 5 (21% O₂, 800 °C e 900 °C), pode verificar-se (como se verificou na secção anterior) uma diferença significativa nas quantidades de massa de carbonizado adicionadas ao leito até à desfluidização. A explicação para esta diferença de comportamento, já referida na secção 6.1.1, prende-se com facto de se antecederem os ensaios de combustão com alguns segundos de fluidização com um gás inerte que permitiu a redistribuição das partículas de carbonizado

por todo o leito, permitindo assim uma menor concentração de cinzas sobre as partículas do leito e aumento do tempo de vida do leito.

Numa visão global, os quatro ensaios realizados sucessivamente e em condições de boa fluidização (ver Figura 6.12, Figura 6.13, Figura 6.14 e Figura 6.15) mostram que o comportamento quer da temperatura quer da concentração dos gases à saída ao longo do tempo apresentam semelhanças entre si. O padrão de comportamento da combustão em relação ao tempo, granulometria e ocorrência de desfluidização é muito semelhante ao medido na série de ensaios anteriores (a 880 °C).

Regista-se uma diferença em relação aos níveis da concentração de CO, que são superiores em todos os casos.

A Figura 6.16 e Figura 6.17 ilustram a sequência de ensaios onde se verifica um aumento da condição de desfluidização, mais visível no segundo caso, através do comportamento da temperatura e da observação visual (visualização de escoamento preferencial no reator), que evidencia a dificuldade de transferência de calor para as partículas imobilizadas de leito (ver Figura 6.11).

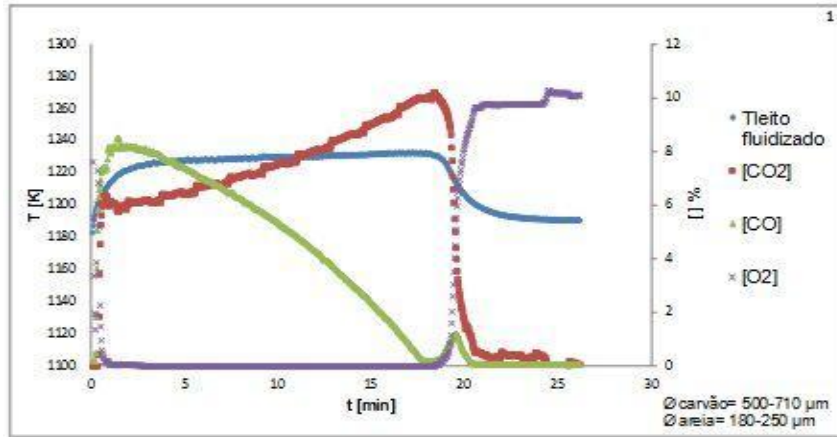


Figura 6.12 - Ensaio 1 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 905°C)

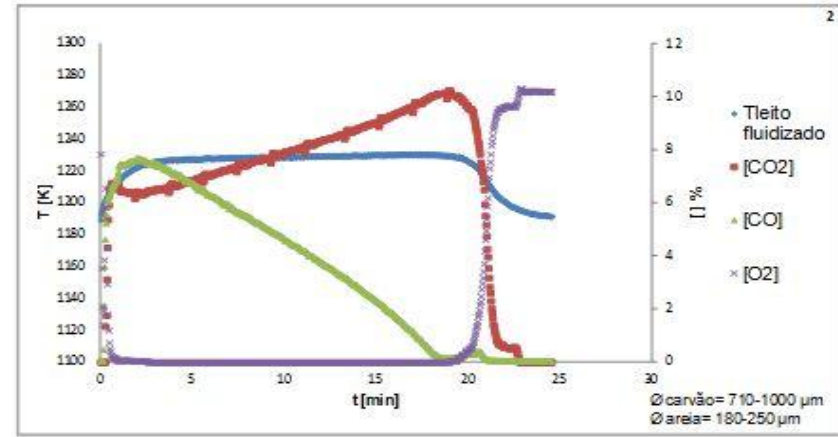


Figura 6.13 - Ensaio 2 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 905°C)

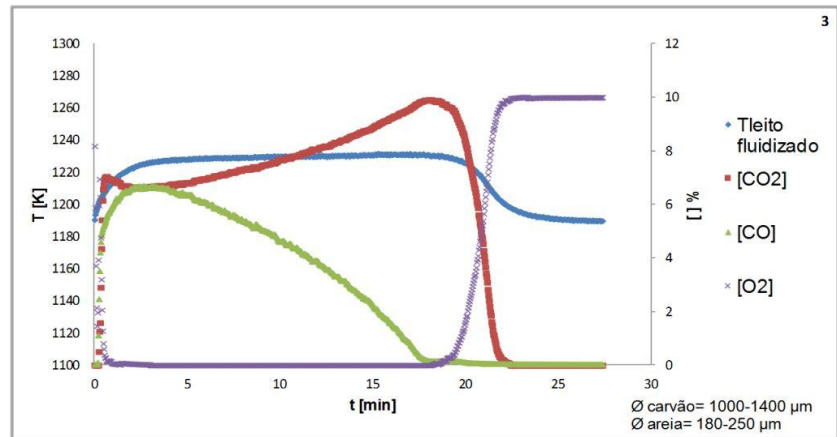


Figura 6.14 - Ensaio 3 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 905°C)

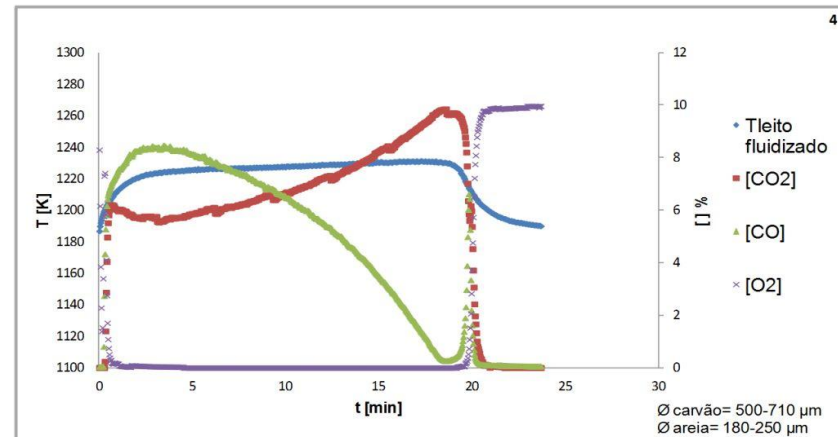


Figura 6.15 - Ensaio 4 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 905°C)

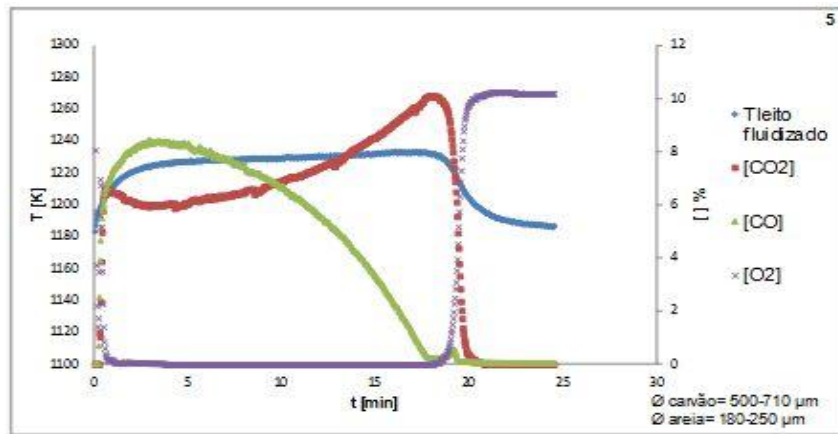


Figura 6.16 - Ensaio 5 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 905°C)

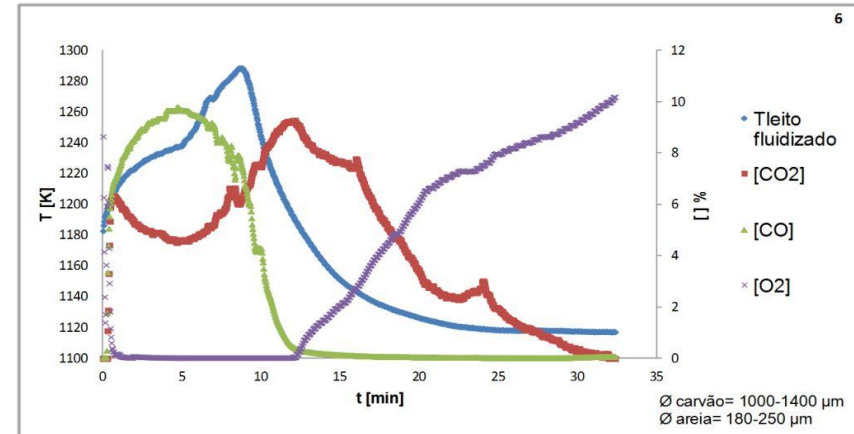


Figura 6.17 - Ensaio 6 de combustão em LF (5g carbonizado; 11%O₂; 905°C)

Da comparação entre os dois ensaios realizados a 880 °C e a 905 °C, pode concluir-se que não apresentam diferenças significativas.

Em termos de tempo de combustão, verificou-se a concordância entre as duas temperaturas, em condições de boa fluidização, com cerca de 20 minutos de tempo de combustão. O aumento de temperatura verificado em cada ensaio depende da concentração de oxigénio imposta à entrada em ambos os casos e certamente do caudal.

A exemplo de observações em ensaios anteriores, a forma do perfil de concentração de CO₂, CO e O₂ é idêntica, embora se registem menores concentrações para as granulometrias maiores.

6.2 ENSAIOS DE COMBUSTÃO COM 5% DE O₂

Os ensaios de combustão em que a mistura gasosa de entrada foi de 5% em oxigénio durante os primeiros 20 minutos e posteriormente de 21% em oxigénio até ao fim do processo de combustão, foram realizados para as temperaturas de 780 °C e 880 °C.

6.2.1 ENSAIOS A 780 °C

Na Tabela 6.3 estão resumidas as condições de operação nesta série de ensaios. A mesma tabela apresenta também as massas de produtos gasosos recuperadas, calculadas de acordo com o modelo de balanço mássico apresentado na secção 3.7.

Pela análise da tabela indicada pode concluir-se que não foi possível recuperar, na forma de gases (CO₂ e CO), a totalidade do carbono adicionado (como para os ensaios da secção 6.1). A explicação para esta situação pode dever-se ao fenómeno de elutriação de carbono sob a forma de partículas muito finas (fuligem) como já foi sendo referido, que depende da velocidade de escoamento do gás e da velocidade terminal das partículas. O ensaio 4 apresenta um aumento de massa de carbono no final, o que não está de acordo com que se tem verificado até agora; uma razão possível prende-se com o facto de poder ter ocorrido algum erro durante a monitorização ou leituras dos valores.

Tabela 6.3 - Condições de ensaio e estimativa da massa de carbonizado elutriada (5/21% O₂ e 780 °C)

Ensaio	T _{operação} [K]	Ø _{carvão} [µm]	Caudal [g.min ⁻¹]	m _C inicial [g]	m _C recuperada [g]	Δm _C elutriada [g]
1	1053	500-710	4,00	5,00	4,41	0,59
2	1053	710-1000	4,00	5,00	4,49	0,55
3	1053	1000-1400	4,00	5,00	4,21	0,81
4	1053	1400-2000	4,00	5,00	5,11	-0,09
5	1053	2000-2800	4,00	5,00	4,15	0,85
6	1053	1000-1400	4,00	5,00	4,09	0,92

Na Figura 6.18 e Figura 6.19 estão representados, a título de exemplo, um ensaio de combustão em condições normais de fluidização (ensaio 3) e um exemplo de ensaio onde se observa a condição de desfluidização (ensaio 6), respetivamente, com os caudais mássicos de entrada e saída, e as frações molares dos gases de saída, para estes ensaios a 5%/21% de O₂ e T_{const}=780 °C.

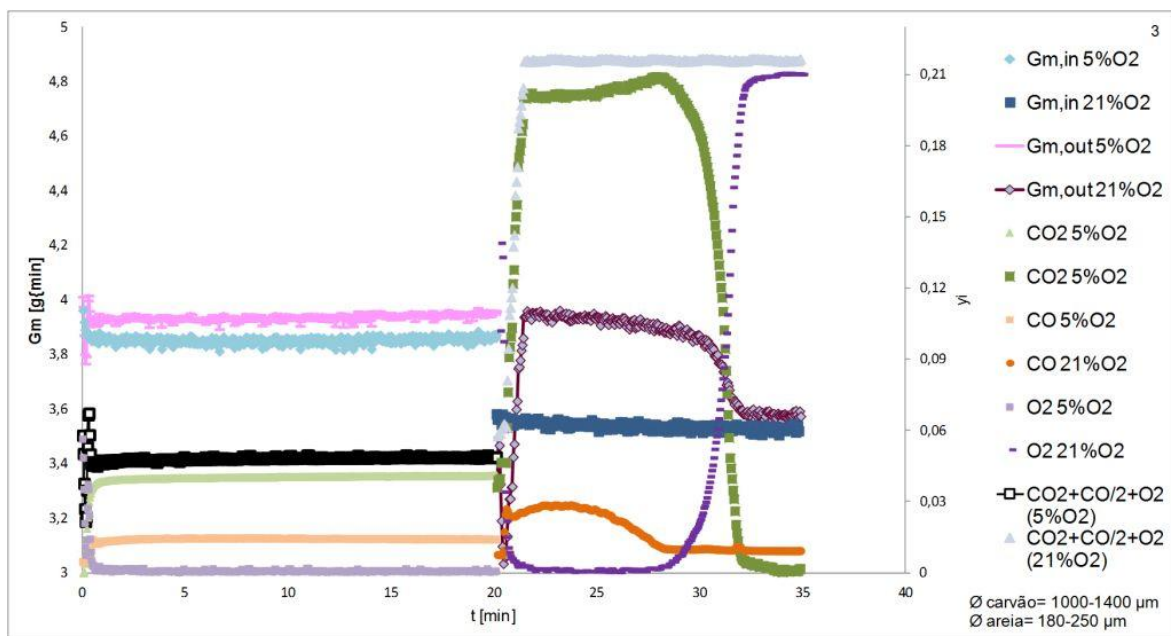


Figura 6.18 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (fluidização, 5g de carbonizado, 5/21% O₂, 780 °C)

De um modo geral, de acordo com a Figura 6.18, verifica-se o seguinte padrão durante a combustão de uma carga de carbonizado: (a) a fração molar de O₂ atinge o valor zero mal se inicia o processo de combustão e recupera de forma abrupta quando o processo alterna para a condição de 21% de oxigénio à entrada do reator, quando a combustão

cessa; (b) a fração molar de CO, inicialmente no valor zero, atinge um máximo no instante em que se inicia a combustão e mantém-se constante até as condições do ensaio se alterarem, momento em que a fração aumenta gradualmente à medida que o processo decorre e volta a diminuir até atingir valores próximos de zero (neste caso, cerca de 5 minutos antes do fim do processo); (c) a fração molar de CO₂, apresenta um comportamento oposto ao O₂, ao iniciar-se o processo, o CO₂ aumenta e mantém-se contante até se alterarem as condições de entrada (21% de oxigénio), momento em que a fração aumenta bruscamente e durante o resto do processo continua a aumentar gradualmente, até atingir um máximo momentos antes do fim do ensaio e voltar ao valor zero.

Nas condições a 5% de O₂, as frações de CO₂ e CO, expressas em O₂, reproduzem a quantidade deste à entrada ao longo do ensaio com 5% de O₂. O mesmo acontece para as condições de 21% de O₂, traduzindo que os analisadores estão bem calibrados.

Relativamente aos caudais mássicos representados na Figura 6.18, verifica-se que o caudal mássico de saída deverá ser superior ao caudal mássico de entrada, quer na parte do ensaio com 5% quer na parte a 21% de O₂, tendo em conta a composição gasosa de saída e o modelo descrito na secção 3.7, pelo facto de, para além do oxigénio, arrastar o carbono que foi gasificado (nas formas de CO₂ e CO).

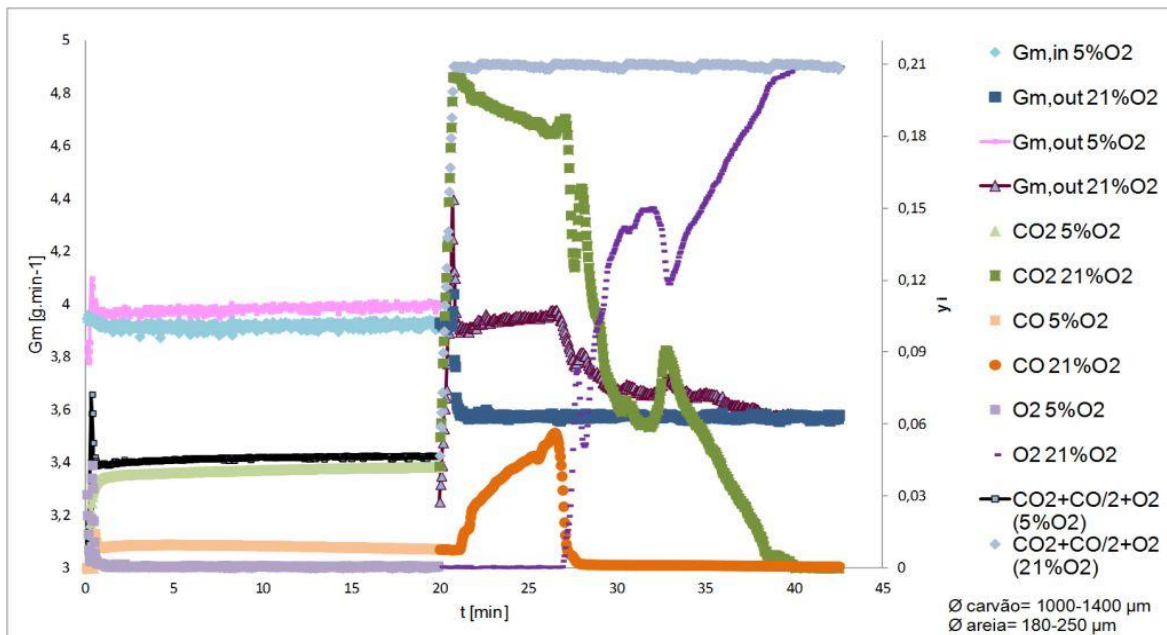


Figura 6.19 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (desfluidização, 5g de carbonizado, 5/21% O₂, 780 °C)

Na Figura 6.19 estão representadas as frações dos gases de saída e caudais de entrada monitorizados e caudais de saída calculados ao longo do tempo de ensaio para a situação em que ocorre a desfluidização por acumulação de cinza, ao fim da combustão sucessiva de 6 cargas de carbonizados, num total de 30 gramas. Nestas circunstâncias verifica-se que a desfluidização ocorreu na presença de 1,7% de cinza acumulada no leito (Eq. 3.10).

A avaliar pelo comportamento da composição gasosa à saída e a temperatura, e comparando com um ensaio em boas condições de fluidização (Figura 6.18), facilmente se conclui sobre as dificuldades de mistura e acesso do oxigénio à superfície das partículas de carbonizado na parte final do ensaio a 21% de O_2 , que, como já foi referido, estão menos acessíveis, devido à existência de canais de escoamento preferencial (curto-circuito).

Os gráficos apresentados desde a Figura 6.20 até à Figura 6.25 representam o conjunto dos ensaios referidos na Tabela 6.3 para diferentes granulometrias de carbonizado.

Comparando estes ensaios com os apresentados no capítulo 5 (21% O_2 , 800 °C e 900 °C), pode verificar-se um aumento da massa de carbonizado adicionada ao leito até este desfluidizar (como se verificou na secção anterior). A explicação para esta diferença de comportamento já foi referida na secção 6.1, os ensaios de combustão antecidos por alguns segundos de fluidização com azoto, permitem uma melhor redistribuição das partículas de carbonizado no leito e em consequência menor quantidade de cinzas, configurando maior tempo de vida ao leito.

Por outro lado a concentração de 5% de O_2 imposta à entrada do reator, não permite que o aumento da temperatura seja tão elevada como para os ensaios a 21% de O_2 , uma vez que limitam a velocidade de reação.

Observando de uma forma global o comportamento dos ensaios realizados sucessivamente em condições de boa fluidização (ver Figura 6.20, Figura 6.21, Figura 6.22 e Figura 6.23), conclui-se que o comportamento da temperatura e dos gases à saída, ao longo do tempo, são semelhantes entre si. Verifica-se também que nestes ensaios, o aumento dos níveis de CO está relacionado com o aumento da granulometria do carbonizado, contrariando as observações nos ensaios a 11% de O_2 . As concentrações de O_2 , atingem o valor zero assim que se inicia a combustão e só aumentam quando o processo acaba. As concentrações de CO, inicialmente com valor zero, aumentam para cerca de 1-2% e mantém-se constantes até as condições de operação alterarem para gasificação com 21% de O_2 , onde aumenta gradualmente até

atingir um máximo, voltando a diminuir lentamente até que estabiliza em valores próximos de zero. O CO_2 aumenta assim que se inicia o processo de combustão, mantendo-se constante em cerca de 4% até o processo mudar para 21% de oxigênio, onde torna a aumentar, e adota um comportamento oscilante em função da fração de CO presente, e momentos antes do processo de combustão cessar, atinge um novo máximo, diminuindo bruscamente para zero.

Registe-se ainda o tempo de combustão, sensivelmente idêntico em todos os casos, evidenciando que a limitação à velocidade de reação química resulta da limitação ao caudal de oxigênio imposto.

A Figura 6.24 e Figura 6.25 mostram a sequência de ensaios onde se verifica um aumento da condição de desfluidização, mais visível no segundo gráfico pelo comportamento da temperatura e da observação visual de escoamento preferencial no reator; note-se ainda o elevado nível de CO que se observa na Figura 6.24 que evidencia as dificuldades de transferência de massa no leito. Na Figura 6.25 há o aumento brusco da temperatura no leito, seguida pela diminuição brusca até temperaturas abaixo das temperaturas impostas ao forno, evidenciando as dificuldades de transferência de calor entre as partículas imobilizadas no leito (ver Figura 6.19).

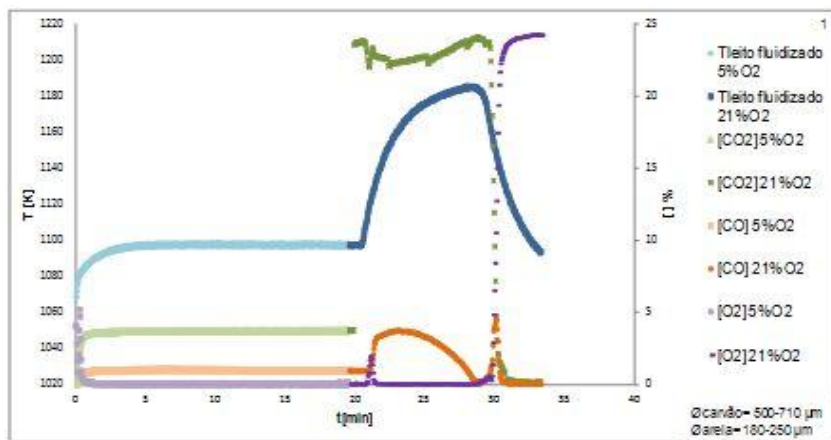


Figura 6.20 - Ensaio 1 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 780°C)

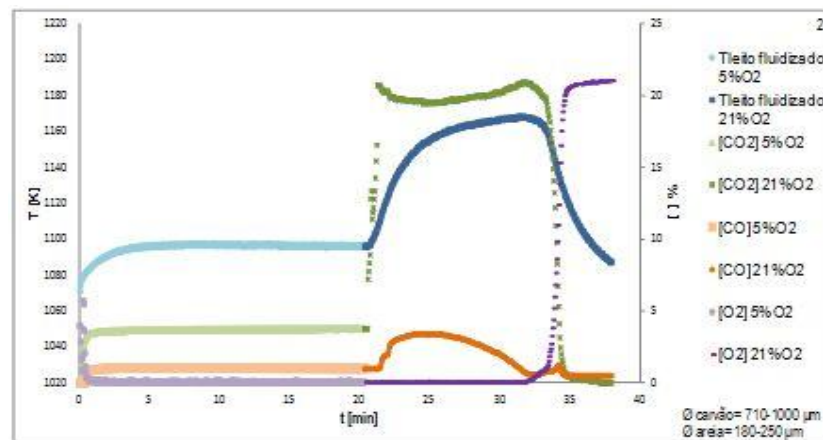


Figura 6.21 - Ensaio 2 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 780°C)

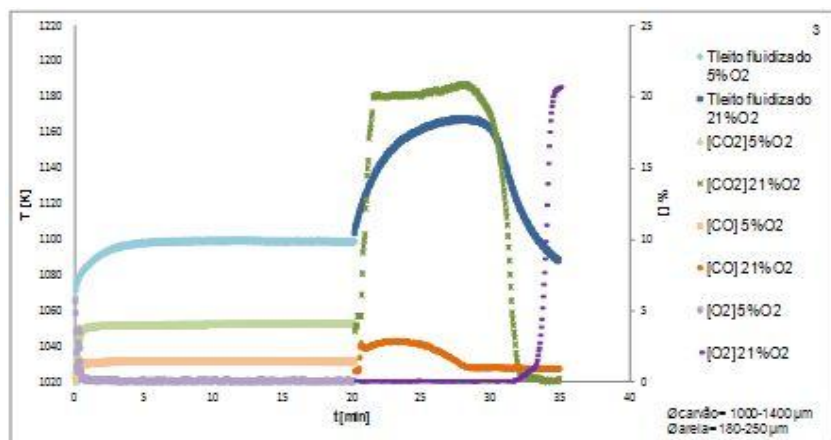


Figura 6.22 - Ensaio 3 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 780°C)

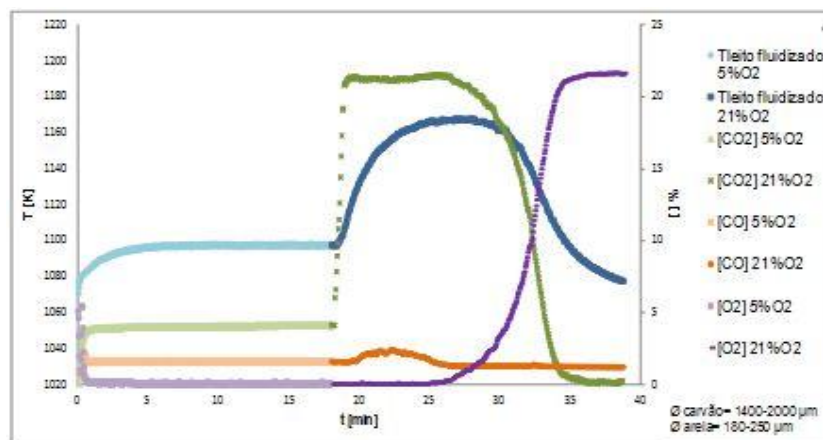


Figura 6.23 - Ensaio 4 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 780°C)

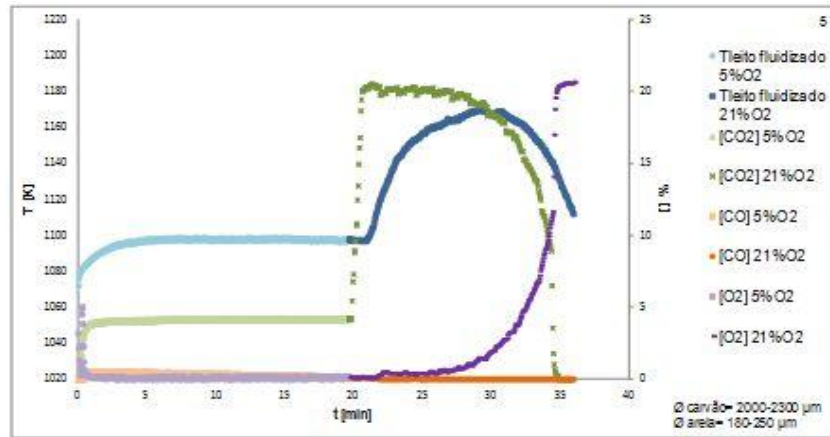


Figura 6.24 - Ensaio 5 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 780°C)

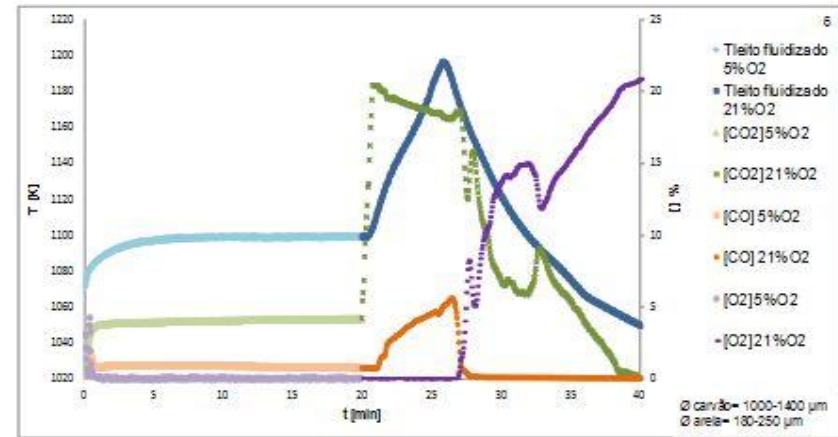


Figura 6.25 - Ensaio 6 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 780°C)

6.2.2 ENSAIOS A 880 °C

Na Tabela 6.4 estão resumidas as condições de operação nesta série de ensaios e as massas de produtos gasosos recuperadas, calculadas de acordo com o modelo de balanço mássico apresentado na secção 3.7.

Pela análise da tabela indicada, conclui-se que não foi possível recuperar, sob a forma de gases (CO_2 e CO), a totalidade do carbono adicionado, o que se pode dever ao fenómeno de elutriação de carbono sob a forma de partículas muito finas (fuligem), como já tem vindo a ser referido. A massa de carbono elutriada depende da velocidade de escoamento do gás e da velocidade terminal das partículas.

Tabela 6.4 - Condições de ensaio e estimativa da massa de carbonizado elutriada (5/21% O_2 e 880 °C)

Ensaio	$T_{\text{operação}}$ [K]	$\varnothing_{\text{carvão}}$ [μm]	Caudal [$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$]	mC inicial [g]	mC recuperada [g]	ΔmC elutriada [g]
1	1153	500-710	4,00	5,00	4,22	0,78
2	1153	710-1000	4,00	5,00	3,83	1,24
3	1153	1000-1400	4,00	5,00	3,77	1,28
4	1153	1400-2000	4,00	5,00	4,53	0,54
5	1153	2000-2800	4,00	5,00	4,02	0,79
6	1153	500-710	4,00	5,00	4,46	0,56

Na Figura 6.26 e Figura 6.27 estão representados, a título de exemplo, um ensaio de combustão em condições de boa fluidização (ensaio 3) e um exemplo de ensaios onde já se observa a condição de desfluidização (ensaio 6), respetivamente, com os caudais mássicos de entrada e saída, e as frações molares dos gases de saída para estes ensaios, a 5%/21% de O_2 e $T_{\text{const}}=880$ °C.

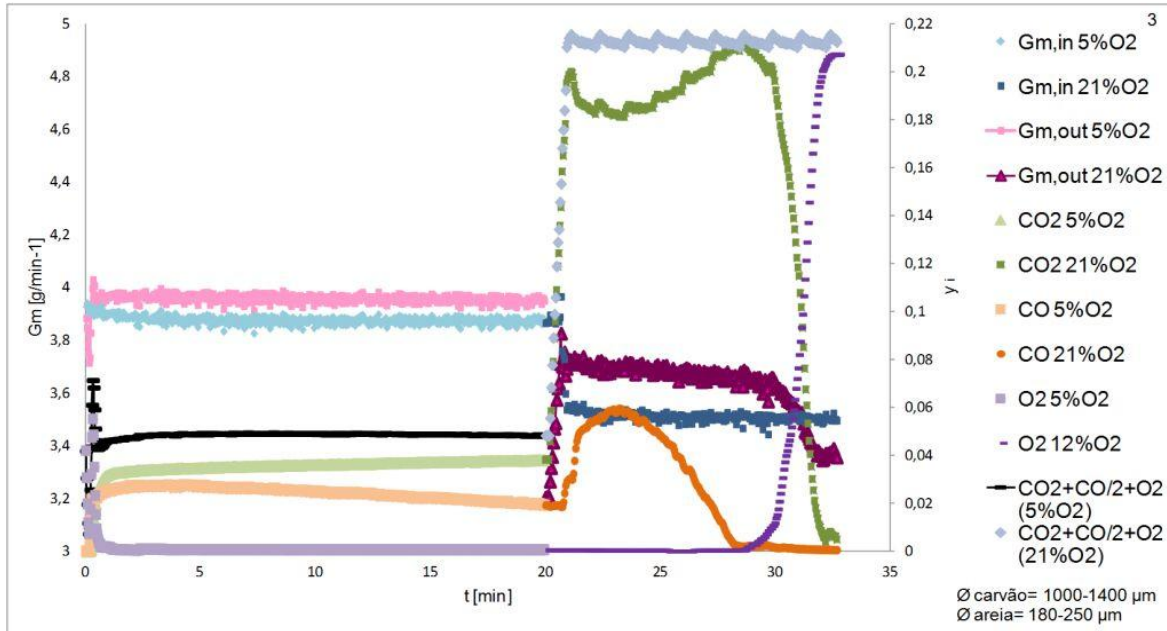


Figura 6.26 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (fluidização, 5g de carbonizado, 5/21% O₂, 880 °C)

Observando a Figura 6.26 verifica-se que não existem grandes diferenças em relação ao perfil de concentração do ensaio a 780 °C (ver Figura 6.18). Verifica-se também que o tempo de ensaio é idêntico. No caso da concentração de CO, neste ensaio não é possível afirmar que para granulometrias menores, mais elevadas as concentrações de CO.

Este ensaio traduz também a ideia que os analisadores estão bem calibrados, pelas razões já apresentadas. Relativamente aos caudais mássicos representados, e tal como para os ensaios a 780 °C, o caudal mássico de saída é maior que o caudal mássico de entrada pelo facto de haver perdas de carbono que é arrastado nas formas de CO₂ e CO.

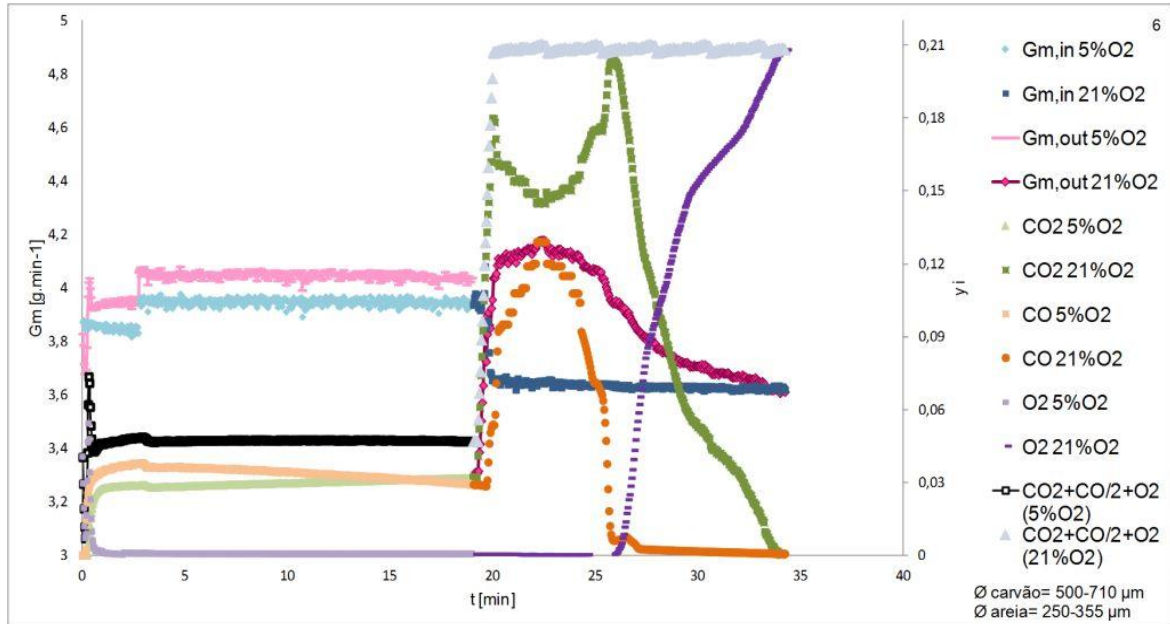


Figura 6.27 - Caudais de entrada e saída e composição de saída de um ensaio de combustão (desfluidização, 5g de carbonizado, 5/21% O₂, 880 °C)

Na Figura 6.27 estão representadas as frações dos gases de saída e caudais de entrada monitorizados e caudais de saída calculados ao longo do tempo de ensaio para a situação em que ocorre a desfluidização por acumulação de cinza, ao fim da combustão sucessiva de 6 cargas de carbonizados, num total de 30 gramas. Nestas circunstâncias verifica-se que a desfluidização ocorreu na presença de 1,7% de cinza acumulada no leito (Eq. 3.10).

Comparando as duas figuras, condição de boa fluidização e desfluidização, facilmente se conclui que, para as condições de desfluidização há maior dificuldade de mistura e acesso do oxigénio à superfície das partículas de carbonizado na parte final do ensaio (a 21% de O₂), que estão menos acessíveis, devido à existência de canais de escoamento preferencial (curto-circuito).

Os gráficos apresentados desde a Figura 6.28 até à Figura 6.33 representam o conjunto de ensaios, em condições de boa fluidização e desfluidização, referidos na Tabela 6.4 para diferentes granulometrias de carbonizado.

Comparando estes ensaios com os apresentados no capítulo 5 para as temperaturas estudadas, pode verificar-se uma diferença significativa nas quantidades de massa de carbonizado adicionadas ao leito à desfluidização. A explicação para esta diferença de comportamento já foi referida na secção 6.1, ensaios de combustão antecidos por

alguns segundos de fluidização com azoto, permitem a redistribuição das partículas de carbonizado e em consequência menor acumulação de cinzas. Por outro lado, a concentração de 5% de O_2 à entrada, limita o aumento da temperatura.

De forma global, o comportamento dos ensaios em condições de boa fluidização (ver Figura 6.28, Figura 6.29, Figura 6.30 e Figura 6.31), mostram que o comportamento, quer da temperatura, quer da concentração dos gases à saída são muito semelhantes entre si, embora o comportamento de CO e CO_2 apresentem ligeiras diferenças quando a concentração de entrada é de 5% de oxigénio. De uma forma geral, a concentração de CO aumenta assim que se inicia o processo de combustão, atingindo um máximo que depende da granulometria, menores concentrações para maiores granulometrias de carbonizado (cerca de 4% de CO para diâmetros compreendidos entre 500-710 μm , e 2,5% de CO para diâmetros compreendidos entre 1400-2000 μm), à medida que o processo decorre, a concentração de CO diminui ligeiramente. Verifica-se que os níveis de CO a esta temperatura são geralmente superiores aos verificados a 750 °C. A concentração de CO_2 aumenta assim que se inicia o processo de combustão, atingindo uma concentração de cerca de 4%, e diminuindo muito pouco ao longo do ensaio com 5% de O_2 .

O padrão de comportamento da combustão em relação ao tempo e ocorrência de desfluidização é muito semelhante ao medido na série de ensaios anteriores (a 780C).

A Figura 6.32 e Figura 6.33 ilustram os ensaios onde se verifica a sequência de ensaios da condição de desfluidização, mais visível no segundo gráfico pelo comportamento da temperatura e da observação visual de escoamento preferencial no reator.

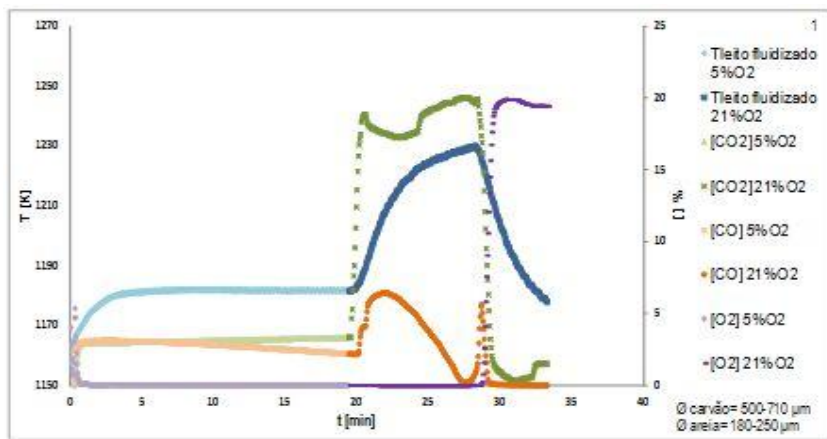


Figura 6.28 - Ensaio 1 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 880°C)

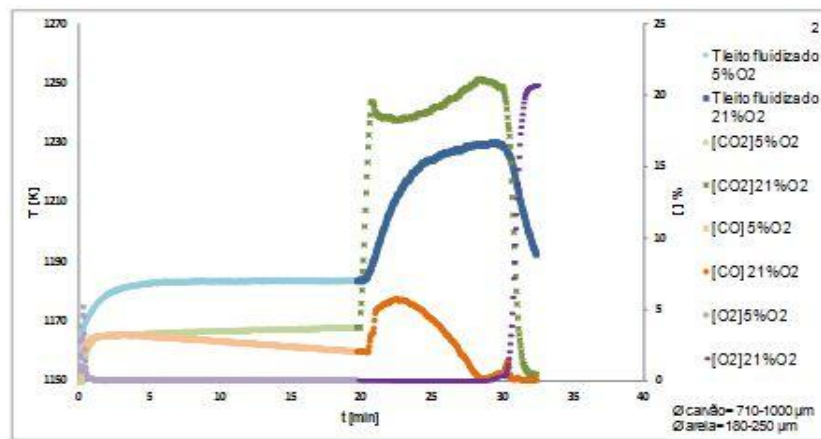


Figura 6.29 - Ensaio 2 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 880°C)

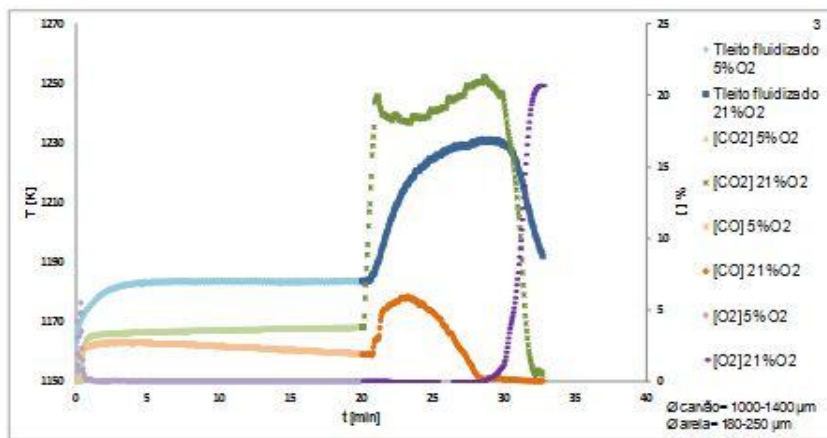


Figura 6.30 - Ensaio 3 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 880°C)

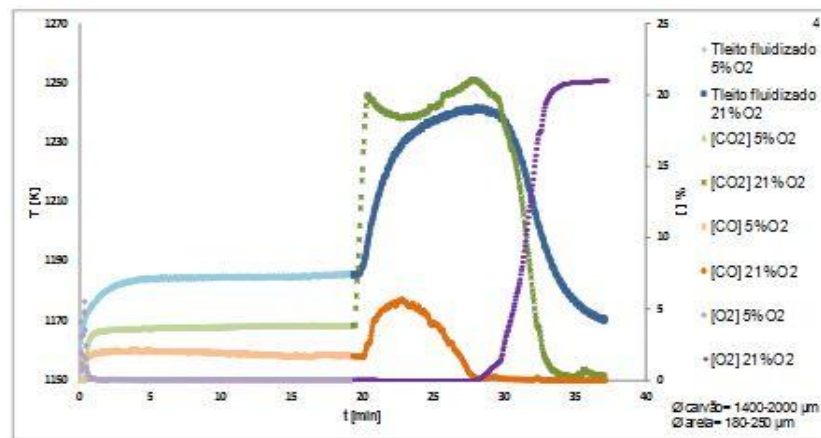


Figura 6.31 - Ensaio 4 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 880°C)

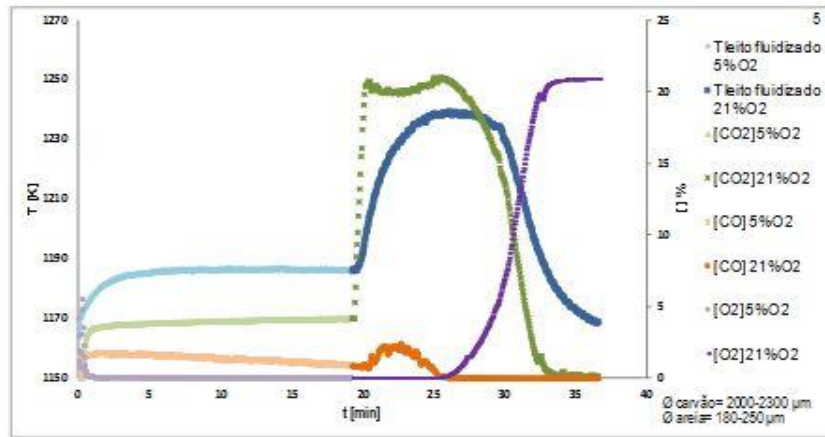


Figura 6.32 - Ensaio 5 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 880°C)

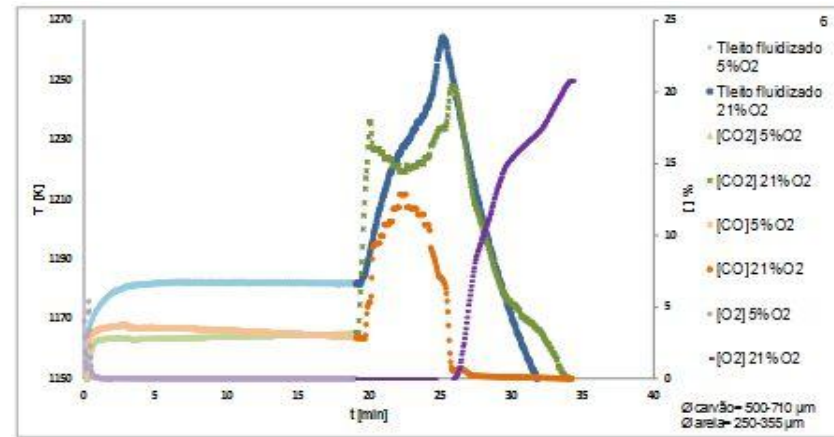


Figura 6.33 - Ensaio 6 de combustão em LF (5g carbonizado; 5/21%O₂; 880°C)

Da comparação entre os dois ensaios realizados a 780 °C e a 880 °C, pode concluir-se que não apresentam diferenças significativas.

Em termos de tempo de combustão, verificou-se a concordância entre as duas temperaturas, em condições de boa fluidização, cerca de 35 minutos de tempo de combustão. O aumento de temperatura verificado em cada ensaio depende da concentração de oxigénio imposta à entrada em ambos os casos e certamente do caudal, que por si constituem limites à reação de combustão.

No início dos ensaios o perfil de concentração relativo aos ensaios é idêntico, e as concentrações de CO indicaram que para granulometrias de carbonizado maiores, maiores as concentrações.

A exemplo de observações em ensaios anteriores, a forma do perfil de concentração de CO₂, CO e O₂ é idêntico, embora as concentrações de CO indiquem que para granulometrias de carbonizado maiores, maiores concentrações.

Ao comparar os ensaios descritos na secção 6.1 (11% de O₂) com os ensaios descritos na secção 6.2 (5% de O₂), a condição de 11% de oxigénio apresentou aumentos de temperatura maiores, cerca 129 °C e 52 °C para os ensaios a 880 °C e 905 °C, respetivamente, e de apenas 47 °C e 27 °C para os ensaios a 780 °C e 880 °C, respetivamente, para a condição de 5%.

Os níveis de O₂ eram nulos em ambos os casos, e as concentrações de CO e CO₂ são mais elevados no primeiro caso do que no segundo, como seria de esperar.

6.3 ANÁLISE SEM E EDS DE UMA PARTÍCULA DE CARBONIZADO PARCIALMENTE ATACADA COM O₂

Tendo em vista localizar o modo como a combustão se desenvolve na superfície das partículas de carbonizado, realizou-se um ensaio de combustão numa amostra com diâmetro compreendido entre 2000-2800 µm numa atmosfera controlada de cerca de 11% de O₂, a uma temperatura constante de 905 °C durante cerca de 5 minutos. O tempo escolhido teve por base os valores encontrados para os ensaios apresentados na secção 6.1.2, cujas condições de gasificação e temperatura foram idênticas, e onde se observou um tempo médio de combustão de cerca de 22 minutos. No final as partículas foram arrefecidas em azoto e armazenadas para análise.

6.3.1 ANÁLISE SEM

Ao analisar de uma forma geral as imagens SEM recolhidas das partículas de carbonizado parcialmente atacada pelo oxigénio, e apresentadas a seguir, pode concluir-se que a combustão ocorre na partícula de carbonizado preferencialmente na superfície externa. A superfície externa da partícula, consumida pelo oxigénio disponível, apresenta uma estrutura fragilizada por desgaste químico, acompanhada de acumulação de cinzas, tal como demonstra a imagem da Figura 6.34, e com mais pormenor na Figura 6.36 (comparar com a Figura 4.3). Da mesma forma, podem ser observadas as contaminações por material inorgânico na Figura 6.35 recorrendo à técnica de eletrões retrodifundidos, contaminações essas que também foram observadas na partícula de carbonizado tal e qual (rever Figura 4.5).

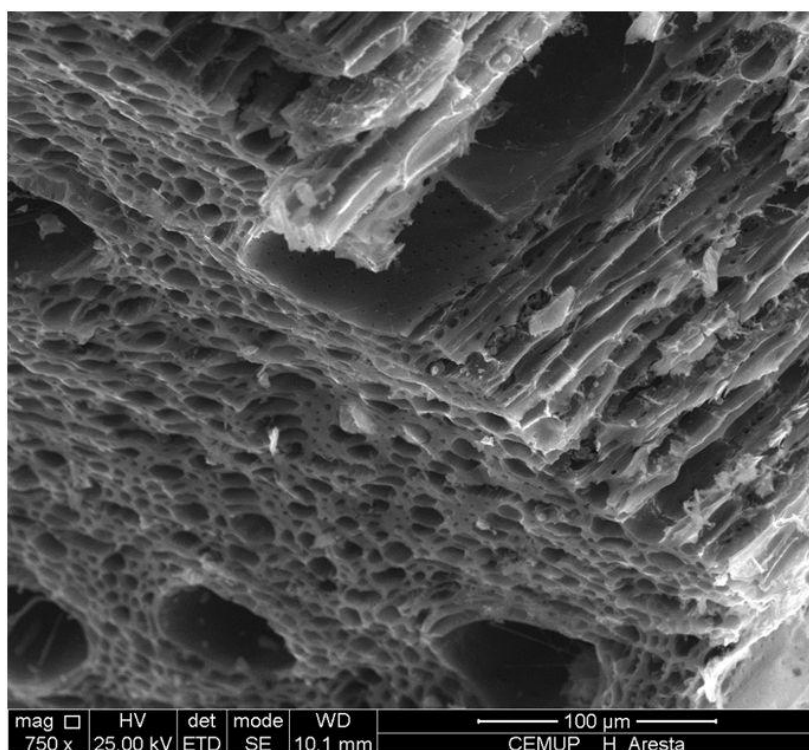


Figura 6.34 - Análise SEM do aspeto geral de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - aresta)

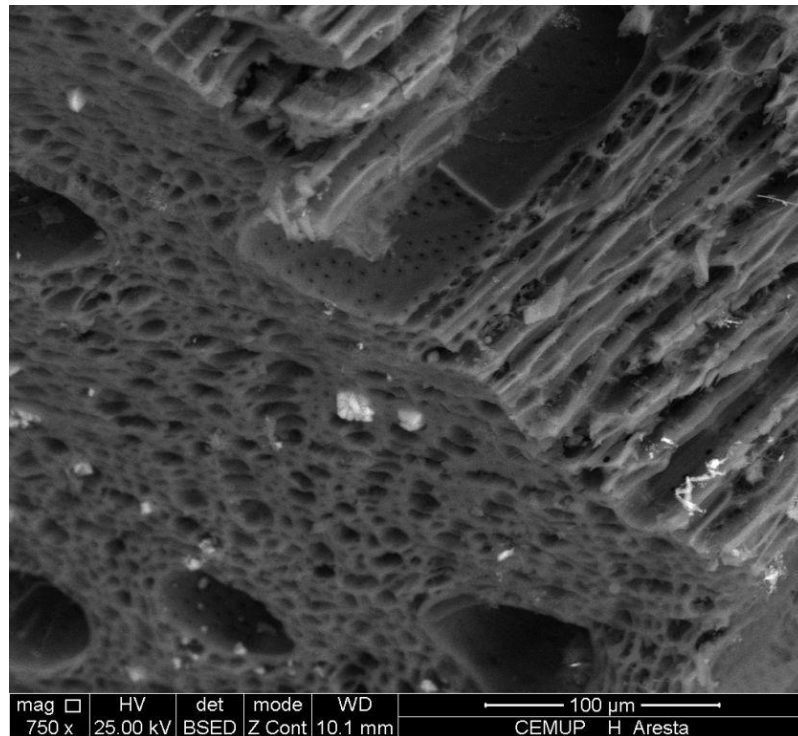


Figura 6.35 - Análise SEM do aspeto geral de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - aresta, eletrões retrodifundidos)

Como já referido, fraturou-se uma partícula de carbonizado parcialmente atacada e o resultado é a Figura 6.36. Nesta figura é possível observar o interior da partícula intacto, e concluir que o ataque pelo oxigénio apenas se dá na superfície externa da partícula. Nesta mesma figura não se evidenciam as impurezas, mas na figura seguinte, cuja ampliação é maior, podem observar-se algumas evidencias de fuligem.

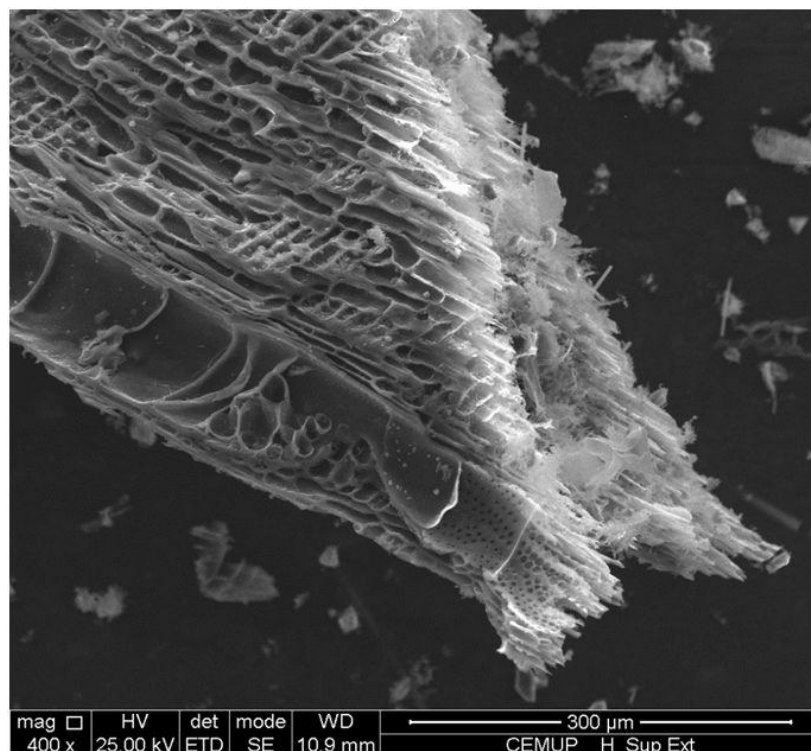


Figura 6.36 - Análise SEM da partícula fraturada de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - superfície exterior)

Na imagem seguinte, Figura 6.37, evidenciam-se as contaminações pela fuligem, mas há que ter em conta que estas se encontram na parte interior da partícula e não na camada externa. Nesta mesma figura pode ainda ser observado, em pormenor, o que acontece à superfície externa da partícula de carbonizado, reforçando a ideia de que o consumo é feito do exterior para o interior, deixando a parte interior intacta. Observa-se também a fragilidade da superfície atacada com o oxigénio, que se apresenta mais clara que o seu interior e claramente menos compacta e mais fina (rever Figura 4.3 e Figura 4.4).

Da mesma forma, e recorrendo à técnica de eletrões retrodifundidos, tem-se a Figura 6.38, onde estão presentes as contaminações (inorgânicos entre os quais a fuligem).

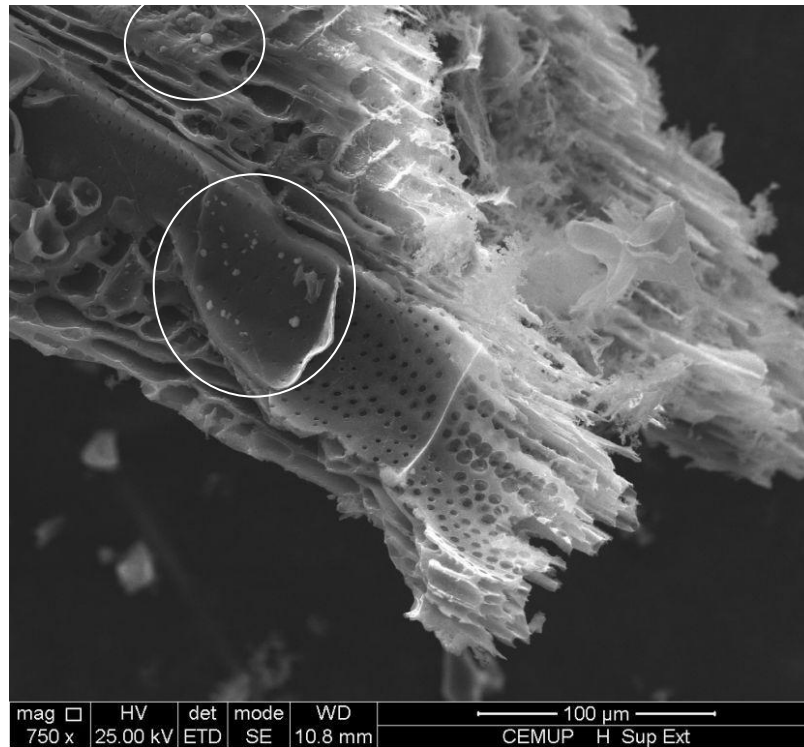


Figura 6.37 - Análise SEM da partícula fraturada de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - superfície exterior, pormenor fuligem)



Figura 6.38 - Análise SEM da partícula fraturada de carbonizado parcialmente atacada (amostra H - superfície exterior, elétrões retrodifundidos)

A análise das imagens relativas à superfície da partícula fraturada e atacada com o oxigénio, permite observar diferenças em relação à imagem apresentada na secção 4.2.2.1 para a superfície de uma partícula de carbonizado tal e qual, Figura 4.3.

Da mesma forma, e recorrendo à técnica de eletrões retrodifundidos, tem-se a Figura 6.40, onde estão presentes as contaminações pelos inorgânicos, relativas à Figura 6.39.

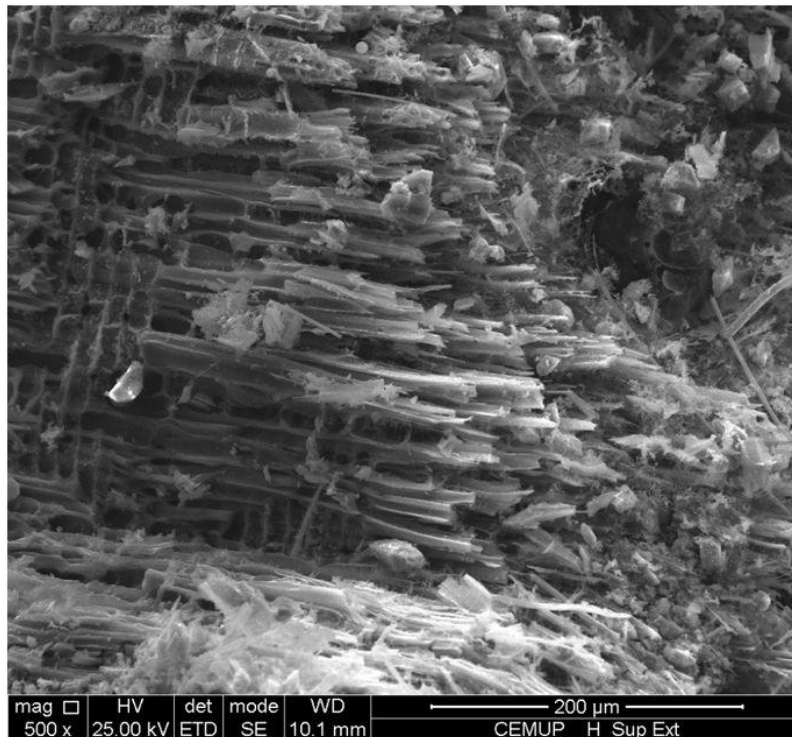


Figura 6.39 - Análise SEM da aresta de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada e fraturada (amostra H - superfície exterior)

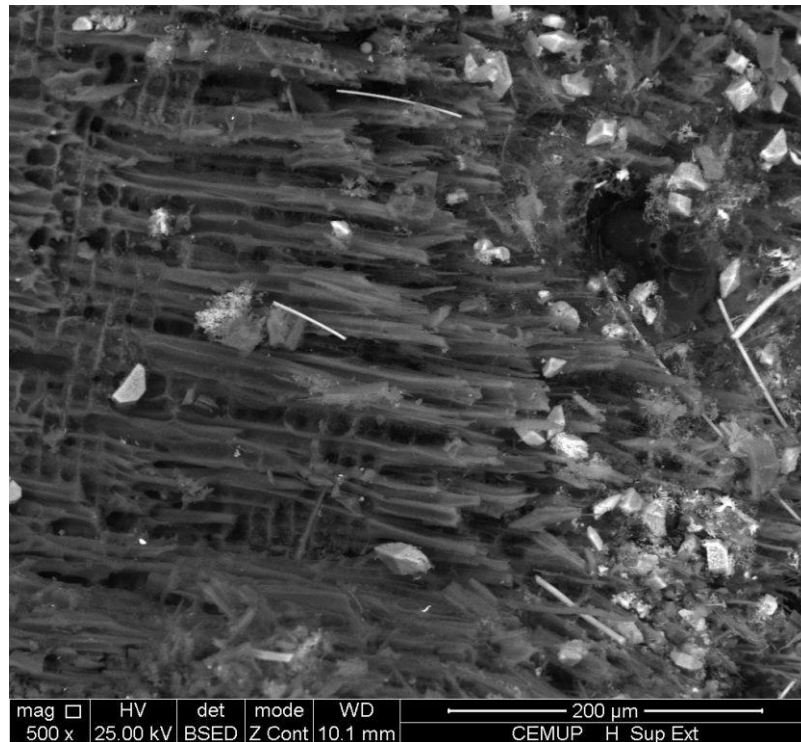


Figura 6.40 - Análise SEM da aresta de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada e fraturada (amostra H - superfície exterior)

Na imagem seguinte, Figura 6.41, pode ser observado um pormenor de um poro da superfície da parede exterior da partícula parcialmente atacada. Observa-se que a superfície interior do poro não foi atacada durante a combustão, mas apenas a superfície superior apresenta evidências de desgaste químico, isto é, a parede exterior apresenta-se fina e com impurezas.

Na Figura 6.42 estão evidenciados os inorgânicos, recorrendo à técnica de elétrons retrodifundidos.

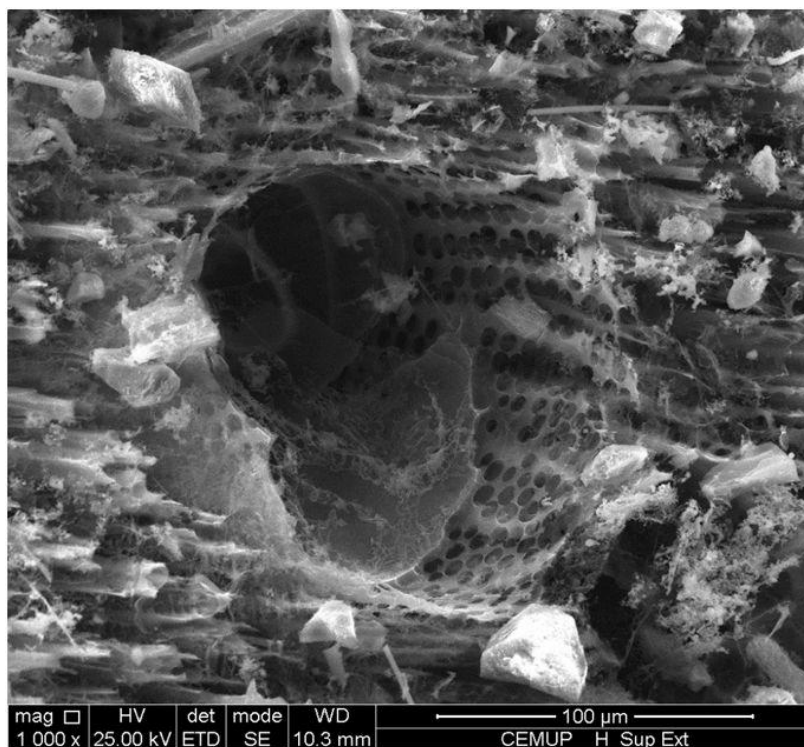


Figura 6.41 - Análise SEM do carbonizado parcialmente atacado e fraturado - pormenor da superfície externa (amostra H)



Figura 6.42 - Análise SEM do carbonizado parcialmente atacado e fraturado - pormenor da superfície externa (eletrões retrodifundidos, amostras H (Z1) e H (Z2))

6.3.2 ANÁLISE EDS

Pela análise EDS, foi possível analisar os elementos presentes nas amostras de carbonizado parcialmente atacado com oxigénio. Escolheram-se dois locais, a zona Z1 e a Z2 indicadas na Figura 6.42. Estes locais correspondem a contaminações presentes na parede externa da partícula.

A Tabela 6.5 resume as percentagens atómicas encontradas a partir da análise EDS a uma partícula de carbonizado. Os elementos maioritários presentes na zona indicada com Z1 na são o O, C e Ca. A zona Z2 possui como elementos maioritários o O, C, Si e Al, sendo o Si e o Al elementos suscetíveis de participar em misturas eutéticas.

Tabela 6.5 - Análise por EDS de uma partícula de carbonizado parcialmente atacada (percentagem atómica das amostras H (Z1) e H (Z2))

Amostra	C	O	Na	Mg	Al	Si	Zr	P	K	Ca
H (Z1)	27,85	53,65		0,78	-	-	-	0,27	0,70	16,76
H (Z2)	21,29	52,35	0,69	0,39	10,51	11,33	1,46	-	1,69	0,28

Comparando estes valores com a Tabela 4.6 apresentada na secção 4.2.2.2 (referente à análise da partícula de inorgânico encontrada na Figura 4.5), observam-se valores de carbono superiores na partícula parcialmente atacada, assim como níveis de oxigénio. Em termos do cálcio e silício, a análise da partícula parcialmente atacada mostra valores em percentagem menores quando comparados com os valores obtidos para a partícula de carbonizado tal e qual.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho teve por base o estudo do comportamento e uso dos leitos resultantes da combustão de carvão vegetal em processos de leito fluidizado num reator à escala laboratorial, tendo como especial enfoque o problema da aglomeração de cinzas sobre as partículas do leito em função do uso. Adicionalmente recolheu-se informação sobre a combustão de carbonizados.

7.1 CONCLUSÕES SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

O principal objetivo deste trabalho era avaliar as perdas de propriedades do leito, face à combustão de carbonizado de biomassa em leito fluidizado, em função de diferentes condições de temperatura, granulometria, concentração de oxigénio e uso do leito. O trabalho laboratorial desenvolveu-se em três etapas: (a) estudo das condições que determinam o fenómeno de aglomeração (temperatura, granulometria e uso do leito em função da quantidade de carbonizado queimado); (b) estudo do comportamento do leito face a diferentes condições de combustão e (c) caracterização físico-química dos materiais base e dos materiais recolhidos no fim dos ensaios (leito de areia e carbonizado virgens, leito usado e aglomerado resultantes do processo de combustão e partícula de carbonizado parcialmente atacada com oxigénio), por meio de diferentes tecnologias, XRF, SEM, EDS e XPS.

As variáveis de operação que condicionam a desfluidização dos leitos fluidizados no âmbito da combustão de biomassa, incluem, a temperatura, a concentração de oxigénio, a massa e a granulometria de carbonizado queimada (ou seja, o uso do leito), e a homogeneização das partículas de carbonizado em combustão no seio do leito, o teor de cinzas acumulado no leito e a natureza química das cinzas, em particular o conteúdo em metais alcalinos, tais como o potássio.

O estudo das condições de operação que conduziram ao fenómeno da desfluidização permite concluir que, para ensaios usando 21% de oxigénio, e para temperaturas superiores a 700 °C, os perfis da temperatura em ordem ao tempo de ensaio, em boas condições de fluidização, foram sensivelmente idênticas para diferentes granulometrias.

Para as mesmas condições de combustão, observou-se que para a temperatura de operação mais baixa (700 °C), o leito apresenta um tempo de vida maior, correspondendo a um teor acumulado de cinzas de 3,1% (cerca de 55 gramas de carbonizado com um teor de cinzas de 5,7% adicionadas até à desfluidização de um leito de 150 gramas). Em oposto, apenas 12 gramas de carbonizado queimadas em leito fluidizado (correspondendo a cerca de 0,68% de cinza acumulada) quando a temperatura de operação usada foi de 800 °C e 900 °C.

Ainda a 21% de O₂, nos ensaios a 700 °C, foi possível concluir que ocorre um maior aumento de temperatura para granulometrias de carbonizado menores (aumento de cerca de 140 °C para granulometrias compreendidas entre 500-710 µm e aumento de cerca de 120 °C para granulometrias compreendidas entre 1400-2000 µm, tendo por base a temperatura imposta pelo forno).

Para condições de entrada de 5% e 11% de oxigénio, o uso do leito até à aglomeração aumentou consideravelmente quando comparado com as condições de 21% de oxigénio, mas os aumentos de temperatura experimentados foram menores. O aumento de temperatura do leito durante os processos de combustão a 11% de oxigénio são comparativamente superiores aos ensaios utilizando 5% de oxigénio. Para condições de 11% de oxigénio, verificaram-se aumentos de temperatura na ordem dos 129 °C e 52 °C, quando a combustão ocorria para temperaturas de operação de 880 °C e 905 °C, respetivamente. Para condições de 5% de oxigénio, verificaram-se aumentos de temperatura de cerca de 47 °C e 27 °C para os ensaios cujas temperaturas de operação foram 780 °C e 880 °C, respetivamente.

Nos ensaios a 5% e 11% de oxigénio, tendo em conta que as condições de homogeneização do leito e partículas de carbonizado foram melhoradas, isto permitiu o aumento de vida útil do leito, correspondendo a cerca de 30 gramas de carbonizado adicionadas até às desfluidização, correspondendo a um teor acumulado de cinzas de cerca de 3,1%.

A razão da diferença entre a massa de carbonizado queimada nas três condições de gasificação (21%, 11% e 5% de oxigénio), além se ser influenciada pela velocidade de reação química de combustão e assim pela taxa de libertação de cinzas, também se justifica pelo facto de, no leito já com as partículas de carbonizado, a combustão ser precedida de fluidização com azoto, o que permitia a redistribuição das partículas de carbonizado acumuladas na superfície do leito aquando da sua carga e a redistribuição da emissão de cinzas por todo o leito e não apenas pelas partículas do leito à superfície

deste, resultando uma menor concentração de eutéticos na superfície das partículas de leite, traduzindo-se no aumento do tempo de vida do leite.

O facto de a concentração de O_2 à saída do reator ser nula em todos os casos, evidencia que a limitação à velocidade de reação química resulta da limitação ao caudal de oxigénio imposta, e as concentrações de CO e CO_2 são mais elevadas para os processos de combustão a 11% de oxigénio, comparativamente aos processos a 5% de oxigénio, como seria de esperar.

Nos ensaio de combustão a 11% de oxigénio as concentrações de CO são mais elevadas para temperaturas de operação mais elevadas. Além disso, as maiores concentrações de CO foram registadas para granulometrias de carbonizado menores.

Nos ensaios de combustão a 5% de oxigénio as concentrações de CO e CO_2 são mais elevadas para temperaturas de operação mais elevadas também. Além disso, as maiores concentrações de CO foram registadas para granulometrias de carbonizado maiores.

A análise XRF permitiu obter a composição das amostras em termos de percentagem ponderada de óxidos. Esta análise apresenta uma limitação de uso às amostras de leite aglomerado, na medida que as amostras sofrem um pré-tratamento deixando-as em pó e conseqüentemente homogeneizando as amostras, ou seja, os resultados obtidos por esta análise, relativamente aos aglomerados não são representativas apenas do que acontece à superfície, mas sim da partícula no seu todo.

A análise SEM foi fundamental para este trabalho laboratorial, na medida em que foi possível observar em grande pormenor as partículas de areia e carbonizado virgens, as partículas aglomeradas de leite, e observar uma partícula de carbonizado parcialmente atacada com cerca de 11% de oxigénio. Da observação desta partículas, é possível concluir que as reações de combustão em leite fluidizado ocorrem na superfície externa da partícula de carbonizado, ou seja, apesar dos inúmeros poros, o ataque pelo oxigénio à partícula de carbonizado apenas se dá à superfície externa, sem afetar o seu interior.

A análise EDS permitiu obter valores de percentagem atómica dos elementos presentes na superfície das amostras, ajudando na interpretação do fenómeno de aglomeração. Apontou, como elementos maioritários presentes na superfície das amostras de leite aglomeradas, o silício, cálcio e potássio para amostras tratadas a 900 °C e magnésio, cálcio, silício, potássio e fósforo para amostras tratadas a 700 °C.

A análise XPS apresenta uma área/volume de interação sobre a superfície da partícula menor que a obtida pela análise EDS. Nestas circunstâncias os dados de percentagem

atómica dos elementos presentes nos aglomerados é mais detalhada e representativa da condição de aglomeração à superfície das partículas de leito. Esta análise necessita de atenção em termos de análise dos dados pelo facto das amostras serem essencialmente não condutoras, o que obriga a um deslocamento sistemático (*shift*) dos diferentes picos dos elementos observados, exigindo a correção sistemática baseada no desvio do carbono grafítico. Por esta análise, os elementos presentes em maior percentagem atómica na superfície das partículas aglomeradas são: oxigénio (61,1%), silício (22,8%), cálcio (11,3%) e potássio (3,6%).

De uma forma geral, a desfluidização é influenciada pela temperatura de operação e do leito, quantidades de cinza, uso do leito e formação de aglomerados. Os aglomerados são formados tendo em conta a temperatura que o leito atinge durante os processos de combustão e quantidades de cinza depositadas nas paredes das partículas do leito. Os materiais que ajudam na aglomeração são aqueles que apresentem potássio, cálcio e silício na sua composição, que fazem baixar o ponto de fusão dos compostos que podem fundir na superfície do material do leito durante o processo de combustão, formando materiais eutéticos.

Os óxidos de potássio libertados durante a combustão reagem com a sílica dando origem a um grupo de compostos de relativamente baixo ponto de fusão (eutéticos) que provocam a agregação das partículas do leito.

7.2 LIMITAÇÕES DO TRABALHO

Os resultados observados aplicam-se a um carbonizado derivado da madeira de carvalho. Possivelmente outras biomassas com diferente conteúdo em metais alcalinos darão outros resultados. Há a necessidade de realizar estudos semelhantes mas de uma forma mais sistemática em termos da temperatura e proceder a análises XPS dos aglomerados, na expectativa de avaliar com maior detalhe a composição dos eutéticos, visando relacionar com o diagrama de fases.

A falta de informação relacionada com os eutéticos, mais precisamente a falta de diagramas de fases ternários, limitou a análise feita dos eutéticos responsáveis pela aglomeração, assim como a falta de uma base de dados que auxiliasse a análise do tipo de ligações entre os átomos que ocorrem nos eutéticos.

A falha de um analisador de CO não permitiu que a análise gasosa fosse registada logo desde o início dos ensaios laboratoriais, perdendo-se informação importante sobre o comportamento gasoso dos leitos fluidizados não homogeneizados.

No ensaio a 11%, para a temperatura de operação de 905 °C, e nos ensaios a 5%, as concentrações de CO₂ apresentadas foram determinadas por balanço mássico, pois o analisador de serviço sofreu uma avaria.

Por não fazer parte dos objetivos traçados para este trabalho, não foi desenvolvido nenhum modelo de reação da combustão heterogénea em leito fluidizado, apesar do modelo de fluidização aqui apresentado.

7.3 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Uma sugestão para trabalhos futuros seria o estudo da condição de desfluidização para mais temperaturas de operação, recolhendo assim informação sobre aglomerados a diferentes temperaturas, assim como a análise dos eutéticos auxiliada por análises XPS e SEM.

Seria também interessante o estudo comparativo com auxílio de outros diagramas de fase ternários que não apenas o apresentado neste trabalho, em especial diagramas de fase CaO-K₂O-SiO₂ com mais informação que a contemplada no diagrama apresentado neste trabalho e diagramas que incluíssem K, Mg e P. Além disso, seria interessante, sob o ponto de vista de análise, bases de dados mais extensas que contemplassem as ligações K-O, K-Si.

A análise XPS dos carbonizados parece ser uma boa ferramenta para interpretar o modelo de reação química dos carbonizados com o oxigénio.

Sugere-se o desenvolvimento e aplicação de um modelo de reação heterogénea da combustão de carbonizado em leito fluidizado que pudesse interpretar os fenómenos observados relativos ao tempo de combustão, temperatura e composição de gases reportados neste trabalho tendo em conta a granulometria e a localização das reações químicas heterogéneas.

Referências bibliográficas

André, Rui Manuel Neto. “Desenvolvimento de processos de co-gasificação de carvão com resíduos.” Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

Anjel, Juan D. M., Vásquez, Tatiana G. P., Junkes, Janaina A., Hotza, Dachamir. “Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado.” *Quim. Nova* 32 (2009): 1110-1114.

Arvelakis, S., Vourliotis, P., Kakaras, E., Koukios, E.G. “Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion.” *Biomass and Bioenergy* 20 (2001): 459-470.

Bartels, M., Lin, W., Nijenhuis, J., Kapteijn, F., van Ommena, J.R. “Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: mechanisms, detection and prevention.” *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008): 633-666.

Bartels, M., Nijemhuis, J., Lensselink, J., Siedlecki, M., Jong, W.D., Kapteijn, F., Japtein, F., Ommen, J.R.V. “Detecting and counteracting agglomeration in fluidized bed biomass combustion.” *Energy & Fuels* 23 (2009): 157-169.

Beér, J.M. “Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges.” *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000): 301-327.

Chou, J.D., Lin, C.L. “Inhibition of agglomeration/defluidization by different calcium species during fluidized bed incineration under different operating conditions.” *Powder Technology* 219 (2012): 165-172.

Coelho, Pedro, e Mário Costa. “Combustão.” Cap. 11 em *Combustão*, de Pedro Coelho e Mário Costa, 513-560. Edições Orion, 2007.

Croucher, Col. *myhomefoundry*. 2003. <http://www.myhomefoundry.com> (accessed Outubro 9, 2012).

Davidson, J.F., e D. Harrison. *Fluidised particles*. Cambridge: University Press, 1963.

Dayton, D.C., Jenkins, B.M., Turn, S.Q., Bakker, R.R., Williams, R.B., Belle-Oudry, D., Hill, L.M. “Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion.” *Energy and Fuels* 13 (1999): 860-870.

Fryda, L. E., Panopoulos, K. D., Kakaras, E. "Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass." *Powder Technology* 181 (2008): 307-320.

Gauthier, D., Zerguerras, S., Flamant, G. "Influence of the particle size distribution of powders on the velocities of minimum and complete fluidization." *Chemical Engineering Journal* 73 (1999): 181-196.

Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr., T.R., Miles, T.R. "Combustion properties of biomass." *Fuel Processing Technology* 54 (1998): 17-46.

Jung, K., La Nauze, R.D. "Particle size and density changes during fluidized-bed combustion." *Canadian J. Chem. Eng.* 61 (1983): 262-264.

Knight, P.C., Seville, J.P.K., Kamiya, H., Horio, M. "Modelling of sintering of iron particles in high-temperature gas fluidization." *Chemical Engineering Science* 55 (2000): 4783-4787.

Kunii, D., e O. Levenspiel. *Fluidisation Engineering*. Second Edition. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991.

Kuo, J.H., Lin, C.L., Wey, M.Y. "Mechanisms of particle agglomeration and inhibition approach in the existence of heavy metals during fluidized bed incineration." *Chemical Engineering Science* 65 (2010): 4955-4966.

Lin, C.L., Tsai, M.C. "The effect of different calcium compound additives on the distribution of bottom ash heavy metals in the processes of agglomeration and defluidization." *Fuel Processing Technology* 98 (2012): 14-22.

Lin, C.L., e M.Y. Wey. "The effect of mineral compositions of waste and operating conditions on particle agglomeration/defluidization during incineration." *Fuel* 83 (2004): 2335-5343.

Lin, C.L., Kuo, J.H., Wey, M.Y., Chang, S.H., Wang, K.S. "Inhibition and promotion: the effect of earth alkali metals and operating temperature on particle agglomeration/defluidization during incineration in fluidized bed." *Powder Technology* 189 (2009): 57-63.

Lin, C.L., Peng, T.H., Wang, W.J. "Effect of particle size distribution on agglomeration/defluidization during fluidized bed combustion." *Powder Technology* 207 (2011): 290-295.

- Lin, C.L., Tsai, M.C., Chang, C.H. "The effects of agglomeration/defluidization on emission of heavy metals for various fluidized parameters in fluidized-bed incineration." *Fuel Processing Technology* 91 (2010): 52-61.
- Lin, C.L., Wey, M.Y., Yu, W.J. "Emission characteristics of organic and heavy metal pollutants in fluidized bed incineration during agglomeration/defluidization process." *Combustion and Flame* 143 (2005): 139-149.
- Lin, C.L., Yeh, T.Y. "Heavy metals distribution characteristics in different particle size of bottom ash after agglomeration/defluidization at various fluidization parameters." *Biomass Bioenergy* 34 (2010): 428-437.
- Lin, H.T., Huang, M.S., Luo, J.W., Lin, L.H., Lee, C.M., Ou, K.L. "Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process." *Fuel Processing Technology* 91 (2010): 1355-1363.
- Lin, W., Dam-Johansen, K., Frandsen, F. "Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors." *Chemical Engineering Journal* 96 (2003): 171-185.
- Liu, Z.S., Peng, T.H., Lin, C.L. "Effects of bed material size distribution, operating conditions and agglomeration phenomenon on heavy metal emission in fluidized bed combustion process." *Waste Management* 32 (2012): 417-425.
- Llorente, M.J. Fernandez, e J.E. Carrasco Garcya. "Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion." *Fuel* 84 (2005): 1893-1900.
- Loo, S.V, e J. Koppejan. *The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing*. London: Earthscan cop, 2008.
- M. Öhman, L. Pommer, A. Nordin. "Bed agglomeration characteristics and mechanisms during gasification and combustion of biomass fuels." *Energy and Fuels* 19 (2005): 1742-1748.
- Malte Bartels, Weigang Lin, Jhon Nijenhuis, Freek Kapteijn, J. Ruud van Ommen. "Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention." *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008): 633-666.
- Matos, Manuel Arlindo Amador de. "Formação e redução de NOx na combustão de coque em leito fluidizado." Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1995.
- Matos, Manuel Arlindo Amador de, Ferreira, Viviana da Silva. "Gas mass-flow meters: Principles and applications." *Flow Measurement and Instrumentation* 21 (2010): 143-149.

Öhman, M., e A. Nordin. "A new method for quantification of fluidised bed agglomeration tendencies: a sensitivity analysis." *Energy and Fuels* 12 (1998): 90-94.

Öhman, M., Nordin, A. "The role of kaolin in prevention of bed agglomeration during fluidized bed combustion of biomass fuels." *Energy and Fuels* 14 (2000): 618-624.

Öhman, M., Nordin, A., Skrifvars, B.J., Backman, R., Hupa, M. "Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels." *Energy Fuels* 14 (2000): 169-178.

Orléans, Roland Benoit CNRS. *LaSurface*. <http://www.lasurface.com/accueil/index.php> (acedido a 8 de Novembro, 2012).

Probstein, R. F., Hicks R. E. *Synthetic Fuels*. Mc Graw Hill International Edition, 1985.

Skrifvars, B.J., Backman, R., Hupa, M. "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 (1998): 55-67.

Souza-Santos, M.L. *Solid Fuel Combustion and Gasification-Modelling, Simulation, and Equipment operation*. New-York: Marcek Dekker Inc, 2004.

Tardos, G., e R. Pfeffer. "Chemical reaction induced agglomeration and defluidization of fluidized beds." *Powder Technology* 85 (1995): 29-35.

Tarelho, Luís António da Cruz. "Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado." Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2001.

Teixeira, Elizabete Rodrigues. *Propriedades de leitos usados na combustão de biomassa em leito fluidizado*. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Aveiro: Universidade de Aveiro, 2010.

Thomas R. Miles, P.E., Thomas R. Miles, JR., Larry L. Baxter, Richard W. Bryers, Bryan M. Jenkins, Laurane L. Oden. *Alkali deposits found in biomass power plants - A preliminary investigation of their extent and nature*. National Renewable Energy Laboratory, NREL, 1996.

Tran, Q.T., Steenari, B., lisa, K., Lindqvist, O. "Capture of potassium and cadmium by kaolin in oxidizing and reducing atmospheres." *Energy and Fuels* 18 (2004): 1870-1876.

Vamvuka, D., Zografos, D., Alevizos, G. "Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds." *Bioresource Technology* 99 (2008): 3534-3544.

Wank, J.R., George, S.M., Weimer, A.W. "Vibro-fluidization of fine boron nitride powder at low pressure." *Powder Technology* 121 (2001): 195-204.

Yan, R., Liang, D., Laursen, T.K., Li, Y., Tsen, L., Tay, J.H. "Formation of bed agglomeration in a fluidized multi-waste incinerator." *Fuel* 82 (2003): 843-851.

Yang, Ralph T. *Adsorbents - Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2003.

Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.J., Hupa, M. "The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bedmaterial interaction." *Fuel* 80 (2001): 1489-1502.

Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.J., Hupa, M., Liliendahl, T., Rosén, C., Sjostrom, K., Engvall, K., Hallgren, A. "The ash chemistry in fluidized bed gasification of biomass fuels. Part II: Ash behavior prediction versus bench scale agglomeration tests." *Fuel* 80 (2001): 1503-1512.

Anexo A – Determinação de cinzas: adaptação da norma CEN/TS14775

- 1) Aquecer a mufla a 50 °C;
- 2) Quando a temperatura da mufla atingir os 50 °C, manter nesta temperatura durante 10 min;
- 3) Passados os 10min, aumentar a temperatura em 50 °C e esperar 10 min;
- 4) Repetir o passo anterior até se atingiram os 250 °C, e nesta altura manter essa temperatura durante 1 hora;
- 5) Finda a 1 hora, aumentar a temperatura da mufla para 300 °C e manter durante 10 min;
- 6) Após os 10 min, aumentar para 325 °C e manter durante 10 min;
- 7) Após os 10 min, aumentar para 350 °C e manter durante 10 min;
- 8) Após os 10 min aumentar para 400 °C e manter durante 10 min;
- 9) Repetir o ultimo passo até se atingir uma temperatura de 550 °C;
- 10) Quando a temperatura da mufla atingir os 550 °C esperar durante 2 horas;
- 11) Após as 2 horas, desligar a mufla e esperar 5 min;
- 12) Retirar os cadinhos e apoia-los em blocos adequados, esperar 5 min;
- 13) Mover os cadinhos para um exsicador sem sílica, fecha-lo mas com a torneira aberta e esperar 5 min;
- 14) Fechar a torneira do exsicador e deixar arrefecer durante 1 hora;
- 15) Pesar os cadinhos e voltar a por na mufla durante 30 min a 550 °C;
- 16) Repetir os passos 12, 13, 14 e voltar a pesar os cadinhos, caso a diferença de peso entre as duas pesagens for superior a 0,2 mg, voltar a por na mufla durante 30 min e repetir o processo até o valor das pesagens sucessivas ser menos a 0,2 mg.

Anexo B – Ficheiro de resultados de aquisição (exemplo)

0	20	06-29-2012	10:56:46	INICIO
8	Numero de SET VALUES			
0	30	06-29-2012	10:56:54	CONTRA
4	880	C - Temperatura SET POINT		
29 (C) Circuito de Juncao Fria				
101127 (Pa) Pressao atmosferica				
0	10	06-29-2012	10:58:14	AMOSTRA
Alexandra				
CoM302_5%				
1	Leito Fluidizado Laboratorial			
5	5	.05	12	
2	AreiaEolica			
210	150			
Azoto/O2				
2				
1	25	1 7	1	
2	3.2	1 12	1	
1				
1	2	RS AWM5101VN		
7	.95	N2		
12	.05	O2		
3	M3			
5.001	600	600		
2	Sondas Termopares			
1	0			
6	2			
1	GRUPOS Analisadores			
4 3 4 6 9				
Caudal total (l/min) Pressao (Pa) Temperatura (K)				
2.885168 99648.32 301.8748				
1	N. de sonda de amostragem 0 N. Termopar de amostragem			
2	Periodo de aquisicao (segundos)			
HR(%)	T (C)	% CO	SIGNAL % O2	BERYL CO2 %_vai g/min N2 UCC1
0	1	10:58:38 ON		
1	28.7	-0.017	0.063	-0.011 4.148
2	28.7	-0.017	0.064	-0.011 4.083
3	28.7	-0.017	0.061	-0.011 4.144
4	28.7	-0.017	0.060	-0.012 4.150
5	28.7	-0.017	0.055	-0.004 4.060
6	28.7	-0.017	0.176	0.004 4.151
7	28.7	-0.017	0.534	0.008 4.159
8	28.7	-0.017	0.724	0.009 4.080
9	28.7	-0.017	0.736	0.005 4.130
10	28.7	-0.017	0.731	0.002 4.139
11	28.7	-0.017	0.935	-0.001 4.141
12	28.7	-0.017	1.535	-0.002 4.144
13	28.7	-0.017	2.306	-0.004 4.066
14	28.7	-0.017	3.176	-0.005 4.157
15	28.7	-0.017	3.762	-0.006 4.159
16	28.7	-0.017	4.204	-0.006 4.120
17	28.7	-0.017	4.433	-0.006 4.139

18	28.7	-0.017	4.601	-0.006	4.058
19	28.7	-0.017	4.757	-0.007	4.144
20	28.7	-0.017	4.770	-0.008	4.136
21	28.7	-0.017	4.865	-0.008	4.161
22	28.7	-0.017	4.832	-0.008	4.140
23	28.7	-0.017	4.838	-0.007	4.162
24	28.7	-0.017	4.851	-0.008	4.118
25	28.7	-0.017	4.867	-0.008	4.135
26	28.7	-0.017	4.866	-0.008	4.078
27	28.7	-0.017	4.874	-0.009	4.136
28	28.7	-0.017	4.880	-0.008	4.067
29	28.7	-0.017	4.942	-0.008	4.151
30	28.7	-0.017	4.946	-0.008	4.110
31	28.7	-0.017	4.952	-0.008	4.162
32	28.7	-0.017	4.955	-0.008	4.167
33	28.7	-0.017	4.959	-0.008	4.136
34	28.7	-0.017	4.962	-0.008	4.149
35	28.7	-0.017	4.963	-0.008	4.080
36	28.7	-0.017	4.964	-0.009	4.132
37	28.7	-0.017	4.966	-0.009	4.072
38	28.7	-0.017	4.972	-0.009	4.160
39	28.7	-0.017	4.973	-0.008	4.119
40	28.7	-0.017	4.969	-0.009	4.157
41	28.7	-0.017	4.971	-0.008	4.173
42	28.7	-0.017	4.979	-0.008	4.132
43	28.7	-0.017	4.981	-0.008	4.147
44	28.7	-0.017	4.980	-0.007	4.064
45	28.7	-0.017	4.979	-0.007	4.142
46	28.7	-0.017	4.979	-0.007	4.098
47	28.7	-0.017	4.986	-0.008	4.160
48	28.7	-0.017	4.990	-0.008	4.165
49	28.7	-0.017	4.988	-0.008	4.129
50	28.7	-0.017	4.987	-0.008	4.148
51	28.7	-0.017	4.937	-0.008	4.059
52	28.7	-0.017	4.941	-0.009	4.143
53	28.7	-0.017	4.938	-0.009	4.144
54	28.7	-0.017	4.939	-0.009	4.148
55	28.7	-0.017	4.936	-0.008	4.143
56	28.7	-0.017	4.938	-0.008	4.063
57	28.7	-0.017	4.937	-0.008	4.154
58	28.7	-0.017	4.939	-0.008	4.150
59	28.7	-0.017	4.938	-0.008	4.143
60	28.7	-0.017	4.939	-0.008	4.146
0	2		11:00:37	OFF	
6		N. de sonda de amostragem	2	N. Termopar de amostragem	
2		Periodo de aquisicao (segundos)			
HR(%)	T (C)	% CO	SIGNAL	% O2 BERYL	CO2 %_vai g/min N2 UCC1
0	1		11:00:50	ON	
1	884.4	-0.017	4.058	-0.012	4.077
2	886.3	-0.017	2.855	-0.012	4.149
3	888.3	-0.017	1.939	-0.012	4.196
4	890.0	-0.017	1.186	-0.011	3.931
5	891.1	-0.017	0.750	-0.011	3.974
6	891.8	0.380	0.829	-0.010	3.874
7	892.1	1.932	1.627	-0.006	3.879
8	892.3	2.607	3.088	0.044	3.896
9	892.7	2.532	4.728	0.243	3.784