



**Ana Catarina Miranda
Vilas-Boas**

**Controlo de NO_x durante a combustão de biomassa
em fornalhas industriais de leito fluidizado**



Ana Catarina Miranda Vilas-Boas **Controlo de NO_x durante a combustão de biomassa em fornalhas industriais de leito fluidizado**

Relatório de Estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizado sob a orientação científica do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, Bernardino e Arminda e aos meus irmãos, Filipe e Marlene. Dedico também ao meu namorado, Pedro.

O júri

Presidente

Prof.^a Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Vogal

Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho
Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientador)

Vogal

Prof. Doutor Mário Manuel Gonçalves da Costa
Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico da
Universidade de Lisboa
(Arguente)

Agradecimentos

- Ao meu Orientador, Professor Doutor Luís Tarelho, pelo seu incentivo desde o início do trabalho que fez acreditar nas minhas capacidades, pela transmissão de conhecimento e pelo acompanhamento prestado durante a realização do trabalho;
- Ao RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel pela oportunidade de realização do estágio que contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho e em especial, ao meu orientador da empresa, Engenheiro Luís Machado, pela partilha de conhecimento, a orientação, esclarecimento de dúvidas e sugestões prestadas que foram muito importantes para a realização do estágio;
- A todos os colaboradores do RAIZ, que de uma forma ou de outra me ajudaram em tudo o que puderam ao longo do estágio e por me terem acolhido tão bem na empresa. Em especial à Engenheira Isabel Pinto por toda a ajuda, disponibilidade e paciência demonstrada desde o início do estágio, à Engenheira Andreia Ferreira e Engenheira Cristina Marques pela disponibilidade e ajuda, ao Mestre João Rocha, pela ajuda e conselhos construtivos a nível pessoal e profissional, ao Engenheiro João Gaspar pela sua prontidão em ajudar e boa disposição transmitida.
- À empresa The Navigator Company pela disponibilidade na realização de testes às duas caldeiras a biomassa presentes no Complexo Industrial de Cacia, em particular, ao Engenheiro Fernando Martins, Engenheiro José Sarilho e a toda a equipa de colaboradores e operadores da central pela colaboração e transmissão de conhecimento.
- À Dulce e ao Fábio, pela amizade e ajuda que me deram ao longo de todo o percurso académico e a todos os meus colegas que, de alguma maneira, participaram no meu percurso académico e me ajudaram a progredir;
- A todos os professores do departamento de Ambiente e Ordenamento que me auxiliaram no meu percurso académico e me ajudaram a crescer profissionalmente e pessoalmente;
- Aos meus pais, Bernardino e Arminda, pelos esforços que sempre fizeram e continuam a fazer para me darem as melhores condições de estudo possíveis, pelo apoio e confiança, não só no decorrer deste curso e na realização deste estágio, mas em todos os aspetos da minha vida;
- Aos meus irmãos, Filipe e Marlene, pelo apoio, incentivo, partilha de experiências e conhecimento e por me mostrarem que por muitas adversidades que surjam na vida, eles vão estar sempre aqui para ajudar.
- Ao Pedro por estar sempre presente na minha vida, pelo apoio, ajuda, paciência e compreensão;
- À minha tia Vitalina pelos conselhos transmitidos e aos meus padrinhos por me ajudarem ao longo deste percurso e na minha vida.

Palavras-chave

Biomassa, combustão, fornalhas industriais, leito fluidizado borbulhante, óxidos de azoto, requisitos legais, controlo de ar, sistema de redução não catalítica seletiva

Resumo

A biomassa residual como recurso energético renovável, quando utilizada de forma eficiente e sustentável, pode trazer benefícios ambientais, sociais e económicos, como por exemplo, criação de emprego, a redução de emissão de CO₂ fóssil e possibilidade de independência energética. Neste sentido, tem existido um aumento da produção de energia térmica e elétrica a partir de biomassa florestal residual em setores industriais em Portugal, como por exemplo, no setor de pasta e papel. Este tipo de indústria é tutor de uma grande parcela de consumo de energia térmica e elétrica associada ao seu processo produtivo. Este motivo surge como força motriz para a produção de energia térmica e elétrica para satisfazer as suas necessidades de auto-consumo, através da utilização de frações de biomassa residual resultante da sua atividade industrial. A tecnologia que utilizam normalmente é a tecnologia de combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante, devido à sua adequabilidade para a queima de biocombustíveis sólidos com características heterogéneas.

No entanto, surge a necessidade de otimizar os processos de combustão de biomassa industrial, de modo a minimizar as emissões de poluentes atmosféricos (como por exemplo: CO e NO_x). No contexto do controlo da emissão de poluentes atmosféricos, os requisitos legais associados à emissão dos compostos classificados como NO_x têm vindo a ser cada vez mais restritos.

Este trabalho teve como principal objetivo estudar e analisar alguns processos de controlo da emissão de NO_x em sistemas industriais de combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante, de modo a possibilitar o cumprimento dos requisitos legais que irão entrar em vigor. Neste trabalho, foram analisadas as condições de operação de duas fornalhas/caldeiras de leito fluidizado que utilizam biomassa florestal residual como combustível, uma em regime de cogeração e outra dedicada à produção de energia elétrica.

Numa primeira fase, foram comparadas as condições de operação e as características do efluente gasoso das duas caldeiras em períodos de tempo, em que foram utilizados tipos de biomassa semelhantes. Foi possível aferir, que o controlo das condições de operação é de extrema importância para obter baixas emissões de poluentes, não se verificando condições uniformes de operação na caldeira de cogeração, devido a esta depender do consumo de vapor no processo produtivo da fábrica.

Foi analisada a influência de diferentes teores de azoto presentes na biomassa na emissão de NO_x, com base na análise de dois meses de operação de uma das caldeiras, em que foram utilizadas biomassas com teores de azoto distintos, mas a condições de operação semelhantes. Com esta análise, verificou-se que existe influência do teor de azoto nas emissões de NO_x.

Foram realizados três testes à caldeira da central de cogeração, devido a esta apresentar, por vezes, emissões de NO_x acima dos requisitos legais que irão entrar em vigor em 2020, o objetivo foi verificar a possibilidade de otimizar a combustão através do controlo do ar, por ser uma medida pouco dispendiosa e aparentemente fácil de implementar. Contudo, foi difícil atingir as condições de razão estequiométrica de ar estabelecidas, apesar de em dois testes se conseguir obter baixas emissões de NO_x.

Apresentou-se uma sugestão de implementação de uma técnica secundária, um sistema de redução não catalítica seletiva, para reduzir as emissões de NO_x da caldeira de cogeração.

Keywords

Biomass, combustion, industrial furnaces, bubbling fluidized bed, nitrogen oxides, legal requirements, air control, selective non-catalytic reduction system

Abstract

Residual biomass, as a renewable energy resource, when used efficiently and sustainably, can bring environmental, social and economic benefits, such as job creation, reduction of fossil CO₂ emissions and the possibility of energy independence. Thus, there has been an increase in the production of thermal and electrical energy in industrial sectors in Portugal, such as in the pulp and paper sector. This type of industry is the responsible for a large portion of the consumption of thermal and electrical energy, as a result of its production process. This is a motivating reason for the production of its own energy, through the use of fractions of residual biomass resulting from its industrial activity. The technology used is the bubbling fluidized bed biomass combustion technology, due to their suitability for burning solid biofuels with heterogeneous characteristics.

However, there is a need to optimize the combustion processes of industrial biomass in order to minimize emissions of atmospheric pollutants (e.g. CO and NO_x). In the context of air pollutants emission control, the legal requirements associated with the emission of compounds classified as NO_x have become increasingly restricted.

Thus, the main objective of this work was to study and to analyze some processes of NO_x emission control in industrial systems of biomass combustion in bubbling fluidized bed, in order to enable the accomplishment of legal requirements. For this work, the operating conditions of two fluidized bed furnaces/boilers that using residual forest biomass as fuel were analyzed, one under cogeneration regime and the other dedicated to the production of electric energy.

Initially, the operating conditions and gaseous effluent characteristics of the two furnaces/boilers were compared over a period of time, in which similar types of biomass were used. It was verified that the control of the operating conditions is extremely important to obtain low emissions of pollutants, and that no uniform conditions were observed in the cogeneration boiler, due to the fact that it depends on the consumption of steam in the production process.

The influence of different nitrogen contents in the biomass on NO_x emission was analysed, based on the two-month of operation analysis in one of the furnaces/boilers, in which biomasses with different nitrogen contents were used, but with similar operating conditions. With this analysis, it was possible to verify the influence of the nitrogen content in the NO_x emissions.

Three tests were carried out on the cogeneration plant furnace/boiler, due to the fact that it sometimes presented NO_x emissions above the legal requirements that will be enforced in 2020, the objective was to verify the possibility of optimizing combustion through air injection control as it is an inexpensive and apparently easy measure to implement. However, it was difficult to reach the established stoichiometric air ratio conditions, although it was possible in two tests to obtain low NO_x emissions.

A suggestion for implementing a secondary technique, a SNCR, in the cogeneration boiler to reduce NO_x emissions was presented.

Índice

Capítulo 1	1
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do tema e motivação	1
1.2. Objetivos do estágio e contribuição do presente relatório	2
1.3. Descrição da entidade de acolhimento	3
1.4. Organização do relatório de estágio	5
Capítulo 2	7
2. Combustão de biomassa	7
2.1. A biomassa como recurso energético.....	7
2.2. Propriedades da biomassa	9
2.3. Combustão de biomassa.....	13
2.4. Tecnologias de combustão	16
2.4.1. Combustão em leito fluidizado borbulhante (LFB)	17
2.4.1. Eficiência de combustão em LFB	18
Capítulo 3	21
3. Controlo de NO _x em combustão de leito fluidizado borbulhante	21
3.1. Formação de NO _x	21
3.2. Enquadramento legal	26
3.3. Medidas de redução das emissões de NO _x	27
3.3.1. Medidas ao nível do combustível	27
3.3.2. Medidas de controlo de combustão e pós-combustão.....	28
3.3.2.1. Medidas primárias	28
3.3.2.2. Medidas secundárias.....	31
Capítulo 4	45
4. Caso de estudo.....	45
4.1. Caracterização do <i>layout</i> das instalações	45
4.1.1. CA5 – Caldeira auxiliar	45
4.1.1.1. Sistema de alimentação da biomassa	46
4.1.1.2. Caldeira de leito fluidizado borbulhante.....	48
4.1.1.3. Sistema de alimentação de areia	49
4.1.1.4. Sistema de ar de combustão.....	50
4.1.1.5. Queimadores auxiliares	51
4.1.1.6. Recirculação de gás de combustão	53
4.1.1.7. Sistema de água (líquida e vapor).....	53
4.1.1.8. Recolha de cinzas	55
4.1.2. CTB – Central termoelétrica a biomassa	57
4.1.2.1. Sistema de alimentação de biomassa	58
4.1.2.2. Caldeira de leito fluidizado borbulhante.....	59
4.1.2.3. Sistema de alimentação de areia	61
4.1.2.4. Sistema de alimentação de ar.....	61

4.1.2.5.	Queimadores auxiliares	61
4.1.2.6.	Recirculação de gás de combustão	62
4.1.2.7.	Sistema de água (líquida e vapor).....	62
4.1.2.8.	Recolha de cinzas	64
4.2.	Condições de operação vs emissão de NOx.....	66
4.2.1.	Caracterização da tipologia da biomassa	68
4.2.2.	Caracterização do combustível auxiliar	70
4.2.3.	Comparação das condições de operação: CA5 e CTB.....	71
4.2.3.1.	Temperatura do leito.....	72
4.2.3.2.	Velocidade de fluidização e altura do leito.....	74
4.2.3.3.	Consumo de combustíveis	77
4.2.3.4.	Razão estequiométrica de ar	81
4.2.3.5.	Repartição de ar por estágios.....	84
4.2.3.6.	Produção de vapor de alta pressão.....	86
4.2.3.7.	Caracterização do efluente gasoso.....	87
4.2.3.8.	Razão de conversão do azoto presente no combustível em NOx	91
4.3.	Influência do teor de azoto presente na biomassa na emissão de NOx	93
Capítulo 5	97
5.	Opções de processo de controlo de NOx para a instalação CA5	97
5.1.	Definição dos testes à CA5	97
5.2.	Resultados dos testes industriais	98
5.2.1.	Primeiro teste industrial.....	99
5.2.2.	Segundo teste industrial.....	101
5.2.3.	Terceiro teste industrial	104
5.3.	Método SNCR.....	107
Capítulo 6	111
6.	Conclusões e sugestões.....	111
6.1.	Conclusões gerais.....	111
6.2.	Sugestões e trabalhos futuros	113
Referências Bibliográficas	115
Anexo A – Cálculo poder calorífico.....		121
Anexo B - Condições de referência.....		122
Anexo C – Cálculo velocidade de fluidização.....		123
Anexo D – Cálculo caudal biomassa		125
Anexo E – Cálculo quantidade ar/combustível		129
Anexo F – Cálculo do teor de humidade da biomassa CTB		132
Anexo G – Cálculo do rácio de conversão de N/NO ₂		134
Anexo H – Cálculo do teor de azoto presente no combustível		136
Anexo I – Cálculo solução amónia.....		138

Índice de figuras

Figura 1.1. Localização geográfica da atividade da <i>The Navigator Company</i> a nível Nacional.....	4
Figura 2.1. Processo cíclico do CO ₂ associado à combustão de biomassa.....	8
Figura 2.2. PCI em função da percentagem de humidade em btq de um combustível com as seguintes características: 50% C, 6% H, 44 % O em bs (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008).	10
Figura 2.3. Comparação das propriedades relativas de vários combustíveis sólidos (Adaptado de Hupa <i>et al</i> , 2017).....	11
Figura 2.4. Principais vias de conversão de biomassa em energia (Adaptado de UNDP, 2000).	13
Figura 2.5. Perda de volume de uma partícula de biomassa durante as etapas do processo de combustão (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008).....	15
Figura 2.6.Principais tecnologias de combustão de biomassa (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008).	16
Figura 2.7. Tipos de leito fluidizado (Adaptado de Vääränen,2008).	17
Figura 3.1. Diagrama simplificado da conversão do azoto presente no combustível durante a combustão de biomassa (Adaptado de Houshfar <i>et al</i> , 2012; Khan <i>et al</i> , 2009).	23
Figura 3.2. Fração de N do combustível convertido em NO _x , tendo em consideração vários combustíveis de madeira em várias aplicações de combustão, em função do teor de N-combustível (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008).	24
Figura 3.3. Perfil longitudinal da concentração de NO em uma tecnologia LFB à escala piloto, durante a combustão de biomassa (Adaptado de Tarelho <i>et al</i> , 2011).....	25
Figura 3.4. Concentração de NO (expresso como NO ₂ , corrigida para 11% v/v O ₂ e gases secos) nos gases de combustão à saída durante a combustão de biomassa, em uma tecnologia LFB à escala piloto (Adaptado de Tarelho <i>et al</i> , 2011).	25
Figura 3.5. Influência da razão de excesso de ar e da temperatura na formação de CO [mgCO·mn ⁻³] em processos de combustão, a) Caldeira simples com carga manual; b) Pequena caldeira a toros de madeira; c) e d) Fornalha automática (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008)	26
Figura 3.6.Técnicas de controle de NO _x (Adaptado de Mladenović <i>et al</i> , 2018).	28
Figura 3.7. Redução seletiva catalítica com amónia como agente redutor (Adaptado de Mladenović <i>et al</i> , 2018).	32
Figura 3.8. Diferentes formas de catalisadores (Adaptado de European Commission, 2016; Mladenović <i>et al</i> , 2018).	34
Figura 3.9. Configuração do reator catalítico (Adaptado de European Commission, 2016).	35
Figura 3.10. Configurações possíveis de integração do SCR na corrente de limpeza dos gases de combustão (Adaptado de Mladenović <i>et al</i> , 2018).	36

Figura 3.11. Processos associados a SCR e os respetivos equipamentos necessários.....	39
Figura 3.12. Esquema representativo da técnica de redução seletiva não catalítica	40
Figura 3.13. Efeito da temperatura [°C] na redução de NOx (Adaptado de Sorrels <i>et al</i> , 2016b)...	40
Figura 3.14. Níveis individuais de injeção do agente redutor, dependendo do intervalo de temperatura (von der Heide, 2008).	42
Figura 4.1. Amostra de biomassa utilizada na CA5.	45
Figura 4.2. Encaminhamento da biomassa desde o parque de madeiras até ao topo do armazém de biomassa da CA5, através do tapete transportador.	46
Figura 4.3. Sistema de alimentação de biomassa da CA5 (Baseado em Sobrinho, 2016).	47
Figura 4.4. Conduta de ar de projeção do biocombustível referente à CA5.	48
Figura 4.5. Representação da parte inferior da fornalha da CA5.	49
Figura 4.6. Sistema de remoção de areia e locais de medição de temperatura do leito (TI) (Adaptado de <i>Mestso power</i> , 2008).	50
Figura 4.7. Silo de areia referente à CA5.	50
Figura 4.8. Queimador de arranque.....	52
Figura 4.9. Queimador de carga.	53
Figura 4.10. Esquema representativo da repartição de ar, de queimadores auxiliares e sistema alimentação de água da CA5.....	56
Figura 4.11. Amostra de biomassa à entrada da caldeira.	57
Figura 4.12. Armazém de biomassa da CTB.....	58
Figura 4.13. Sistema de alimentação de biomassa referente à CTB (Baseado em Sobrinho, 2016). ..	59
Figura 4.14. Vista traseira da CTB.....	60
Figura 4.15. Parte inferior da câmara de combustão (Adaptado de <i>ANDRITZ</i> , 2009).	60
Figura 4.16. Queimador de carga da CTB.....	62
Figura 4.17. Ebulidor.	63
Figura 4.18. Disposição dos sobreaquecedores (Adaptado de <i>ANDRITZ</i> , 2009).	64
Figura 4.19. Esquema representativo da repartição de ar, de queimadores auxiliares e sistema alimentação de água da CTB.	65
Figura 4.20. Comparação entre o perfil de concentração de NOx nos gases secos de exaustão (expresso em $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigido a 6% v O ₂) ao longo de 2017 e janeiro-fevereiro de 2018,	

nas duas instalações, CA5 e CTB, e o VEA-MTD de $275 \text{ mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$ (gases secos a 6%v O_2).	66
Figura 4.21. Comparação entre o perfil diário da temperatura do leito [$^{\circ}\text{C}$] com a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6%v O_2 e gases secos) ao longo do tempo, na CA5.	73
Figura 4.22. Comparação entre o perfil diário da temperatura do leito [$^{\circ}\text{C}$] com a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigido para 6%v O_2 e gases secos) ao longo do mês de agosto na CTB.	74
Figura 4.23. Comparação entre o perfil diário de altura [m] e da velocidade [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] de fluidização do leito e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6%v O_2 e gases secos) ao longo do tempo na CA5.	76
Figura 4.24. Comparação entre o perfil diário de altura [m] e da velocidade [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] de fluidização do leito e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6%v O_2 e gases secos) ao longo do tempo, no mês de agosto, na CTB.	76
Figura 4.25. Comparação entre o perfil diário de caudal de biomassa [$\text{ton}_{\text{bs}} \cdot \text{h}^{-1}$] e combustível auxiliar [$\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$] e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6%v O_2 e gases secos) ao longo do tempo na CA5.	79
Figura 4.26. Comparação entre o perfil diário de caudal de biomassa [$\text{ton}_{\text{bs}} \cdot \text{h}^{-1}$] e do combustível auxiliar [$\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$] e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6%v O_2 e gases secos) ao longo do tempo na CTB.	80
Figura 4.27. Comparação entre o perfil diário de razão estequiométrica de ar de fluidização (razão estequiométrica do primeiro estágio) e de ar total, com a concentração de NOx nos gases de combustão (expressa como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6%v O_2 e gases secos) ao longo do tempo na CA5.	82
Figura 4.28. Comparação entre o perfil diário de razão estequiométrica de ar de fluidização e de ar total e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6%v O_2 e gás seco) ao longo do tempo na CTB.	83
Figura 4.29. Fração mássica entre o oxigénio presente no gás recirculado e o oxigénio total presente no ar de fluidização [$\text{kgO}_2 \text{ gás recirculado} \cdot \text{kgO}_2 \text{ ar de fluidização}^{-1}$], ao longo do tempo na CA5.	84
Figura 4.30. Fração mássica entre o oxigénio presente no gás recirculado e o oxigénio total presente no ar de fluidização [$\text{kgO}_2 \text{ gás recirculado} \cdot \text{kgO}_2 \text{ ar de fluidização}^{-1}$], ao longo do tempo na CTB.	84
Figura 4.31. Comparação entre a repartição de ar por estágios [%] na câmara de combustão e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6%v O_2 e gases secos) ao longo do tempo na CA5.	85
Figura 4.32. Comparação entre a repartição de ar por estágios [%] na câmara de combustão e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida a 6%v O_2 e gases secos) ao longo do tempo na CTB.	86
Figura 4.33. Perfil de caudal mássico de vapor [$\text{ton} \cdot \text{h}^{-1}$] e da pressão de serviço [bar] durante a combustão na CA5.	87

Figura 4.34. Perfil de caudal mássico de vapor [$\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$] e de pressão de serviço [bar] durante a combustão no mês de agosto na CTB.	87
Figura 4.35. Concentração média diária de NOx (expressa como $\text{mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$), de CO [$\text{mgCO}\cdot\text{Nm}^{-3}$], de SO ₂ [$\text{mgSO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$] e de partículas [$\text{mgPartículas}\cdot\text{Nm}^{-3}$] nos gases de exaustão na CA5, corrigido para 6% v O ₂ e gases secos e o VEA-MTD diário de NOx ($275\text{ mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$).	89
Figura 4.36. Perfil de concentração de CO, CO ₂ e O ₂ , em função do tempo na CA5.	90
Figura 4.37. Concentração média diária de NOx (expressa em $\text{mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$), de CO [$\text{mgCO}\cdot\text{Nm}^{-3}$], de SO ₂ [$\text{mgSO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$] e de partículas [$\text{mgPartículas}\cdot\text{Nm}^{-3}$] nos gases de exaustão, em agosto na CTB, corrigido para 6% v O ₂ e gases secos e o VEA-MTD diário de NOx ($275\text{ mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$).	91
Figura 4.38. Perfil de concentração de CO, CO ₂ e O ₂ , em função do tempo na CTB.	91
Figura 4.39. Relação entre o perfil de concentração de NOx ($\text{mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$, corrigido para 6% vO ₂ e gás seco) e o teor de azoto presente no combustível [%], na CA5.	92
Figura 4.40. Relação entre o perfil de concentração de NOx ($\text{mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$, corrigido para 6% vO ₂ e gás seco) e o teor de azoto presente no combustível [%] na CTB.	92
Figura 4.41. Relação entre a fração de azoto do combustível (biomassa e gás natural) convertido em NOx e a emissão de NOx ($\text{mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$, 6% v O ₂ e gases secos) em função do teor de N presente no combustível [%], na CA5.	93
Figura 4.42. Fração de combustíveis utilizados nos dois meses, biomassa e gás natural, incluindo, no lado direito, a fração das diferentes tipologias de biomassa utilizadas face à biomassa total e o teor de azoto presente na biomassa total [%].	94
Figura 5.1. Esquema simplificado da CA5 com as variáveis monitorizadas em DCS,	98
Figura 5.2. Resultados experimentais obtidos no primeiro teste industrial na CA5.	100
Figura 5.3. Comparação entre o perfil de concentração de O ₂ [% v] e a concentração de NOx (expressa em $\text{mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$ corrigido a 6% v de O ₂) no gás seco, durante o primeiro teste industrial na CA5.	101
Figura 5.4. Resultados experimentais obtidos do segundo teste industrial na CA5.	103
Figura 5.5. Resultados experimentais obtidos do terceiro teste industrial na CA5.	106
Figura 5.6. Quantidade de solução de amónia [L solução $\cdot\text{d}^{-1}$] a ser adicionada, para atingir um valor de concentração de NOx no gás de exaustão de $200\text{ mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$ (a 6% v O ₂ e gás seco) referente a janeiro e fevereiro de 2018 na CA5.	Erro! Marcador não definido.
Figura 5.7. Custo mensal de reagente associado às quantidades de solução de amónia calculadas, para o mês de janeiro e fevereiro	Erro! Marcador não definido.

Índice de tabelas

Tabela 2.1 Características dos principais constituintes da biomassa (Adaptado de Mckendry, 2002a).	9
Tabela 2.2. Exemplo de composição de uma biomassa florestal residual utilizada como combustível numa central termoelétrica (Adaptado de Tarelho et al, 2015).	12
Tabela 3.1. VEA – MTD, relativo a instalações de combustão de biomassa com uma potência térmica entre 50-100MWth (European Commission, 2016).	27
Tabela 3.2. Principais diferenças entre as tecnologias SCR e SNCR (Adaptada de Mladenović et al, 2018).	43
Tabela 4.1. Comparação dos valores médios anuais medidos de NOx e CO nos gases de exaustão secos e corrigido para 6% v O2, relativos ao ano de 2017, com os VEA-MTD anuais.	66
Tabela 4.2. Média mensal do teor de humidade (% em massa, base tal e qual) da biomassa externa e interna.	68
Tabela 4.3. Nomenclatura que diz respeito ao teor de vários elementos químicos relativos à composição elementar do combustível em base seca.	69
Tabela 4.4. Composição elementar das diferentes biomassas utilizadas na CTB e CA5.	70
Tabela 4.5. Poder calorífico dos diferentes tipos de biomassa utilizadas nas duas caldeiras em estudo.	70
Tabela 4.6. Composição elementar (% massa, bs) do gás natural e do fuelóleo utilizados como combustíveis auxiliares.	71
Tabela 4.7. Poder calorífico e densidade do combustível auxiliar.	71
Tabela 4.8. Valores médios de algumas variáveis para o cálculo da velocidade mínima de fluidização.	75
Tabela 4.9. Comparação do método BMEC e do BETG aplicado à CTB.	78
Tabela 4.10. Método de análise dos gases de combustão, na CA5 e na CTB.	88
Tabela 4.11. Concentração média diária de NOx no gás de combustão (mgNO2·Nm-3, corrigido a 6% v O2 e gases secos) e as condições de operação médias que a caldeira trabalhou em fevereiro e outubro.	95
Tabela 5.1. Variáveis definidas para a realização dos testes.	97
Tabela 5.2. Parâmetros de desempenho de redução das emissões de óxido de azoto da técnica SNCR (Adaptado de European Commission, 2016).	108
Tabela 5.3. Propriedades da solução de amónia (Adaptado de Sorrels et al, 2016b; Dahlbom et al, 2016).	108

Lista de abreviaturas

- AP – Alta pressão;
- BETG – Balanço de energia térmica global;
- BFR – Biomassa florestal residual;
- BFRC – Biomassa florestal residual/casca;
- Bi – Bicadas;
- BMEC – Balanço de massa elementar ao carbono;
- BP – Baixa pressão;
- CA5 – Caldeira auxiliar;
- CFF – Casca da Figueira da Foz;
- CIC – Complexo Industrial de Cacia;
- CP – Casca própria;
- CR4 – Caldeira de recuperação;
- CTB – Central Termoelétrica a Biomassa;
- DSC – *Distributed Control System*;
- FGR – Recirculação do gás de combustão;
- FSC – *Forest Stewardship Council*;
- FWAH – Pré-aquecedor a água de ar primário;
- L/C – Lenho/cepo;
- LFB – Leito fluidizado borbulhante;
- LFC – Leito fluidizado circulante;
- OFA – *Overfire air*;
- PE – Precipitador eletrostático;
- PEFC – *Programme for the Endorsement of Forest Certification schemes*;
- PC – Poder calorífico;
- PCS – Poder calorífico superior;
- PLC – Controlador lógico programável;
- PCI – Poder calorífico inferior;
- PIB – Produto Interno Bruto;
- QBN – Queimadores de baixo NOx;
- RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel;
- RM – Rolaria Mista;
- SCR – Redução catalítica seletiva;
- SNCR – Redução não catalítica seletiva;
- NSCR – Redução catalítica não seletiva;
- TGC – Tratamento de gases de combustão;
- TI – Indicador de temperatura;

VLE – Valor limite de emissão;

VEA-MTD – Valores de emissão associados às melhores técnicas disponíveis;

BREF – Documento de referência relativos a grandes instalações de combustão;

Nomenclatura

A_b	- Área da secção transversal do leito	[m ²]
a_0, a_1, a_2, a_3	- Parâmetros de regressão da viscosidade dinâmica de cada gás puro	[-]
btq	- base tal e qual	[-]
bs	- base seca	[-]
bssc	- base seca sem cinzas	[-]
CO(NH ₂) ₂	- Ureia	[-]
d_p	- Diâmetro médio superfície-volume das partículas do leito	[m]
E_{bio}	- Potência térmica associada à biomassa	[MJ·h ⁻¹]
E_{Comb}	- Potência térmica associada aos combustíveis utilizados	[MJ·h ⁻¹]
E_{fuel}	- Potência térmica associada ao fuelóleo	[MJ·h ⁻¹]
E_{GN}	- Potência térmica associada ao gás natural	[MJ·h ⁻¹]
G_a	- Caudal volumétrico de ar total injetado na fornalha	[Nm ³ ·s ⁻¹]
G_{ap}	- Caudal de ar primário	[Nm ³ ·s ⁻¹]
G_{aQA}	- Caudal ar no queimador de arranque	[Nm ³ ·s ⁻¹]
G_{aQC}	- Caudal de ar nos queimadores de carga	[Nm ³ ·s ⁻¹]
G_{as}	- Caudal de ar secundário	[Nm ³ ·s ⁻¹]
G_{at}	- Caudal de ar terciário	[Nm ³ ·s ⁻¹]
G_{FGR}	- Caudal de gás de combustão recirculado	[Nm ³ ·s ⁻¹]
G_{GN}	- Caudal de gás natural	[Nm ³ ·s ⁻¹]
G_{gs}	- Caudal volúmico de gás de exaustão seco	[Nm ³ _{gás seco} ·h ⁻¹]
G_{gH}	- Caudal volúmico de gás de exaustão húmido	[Nm ³ _{gás húmido} ·h ⁻¹]
G_v	- Caudal volumétrico do gás de fluidização, a P e T de operação	[m ³ ·s ⁻¹]
G	- Aceleração da gravidade	[m·s ⁻²]
H_{leito}	- Altura do leito	[cm]
HR	- Humidade relativa	[%]
$h_{fg,T}$	- Entalpia de vaporização da água à temperatura de referência	[MJ·kg _{H₂O} ⁻¹]
$h_{liquido}$	- Entalpia específica do fluido alimentação à P e T de operação	[MJ·kg ⁻¹]
h_{vapor}	- Entalpia específica do vapor sobreaquecido à P e T de operação	[MJ·kg ⁻¹]
$M_{Ar\ seco}$	- Massa molar ar seco	[kg _{Arseco} ·kmol _{Arseco} ⁻¹]
M_{ga}	- Massa molar da mistura de gás	[kg·kmol ⁻¹]
M_j	- Massa molar de j	[kg _{elemento j} ·kmol _{elemento j} ⁻¹]

M_N	– Massa molar de azoto elementar	$[\text{kg}_N \cdot \text{kmol}_N^{-1}]$
M_{NH_3}	– Massa molar de amónia	$[\text{kg}_{\text{NH}_3} \cdot \text{kmol}_{\text{NH}_3}^{-1}]$
M_{N_2}	– Massa molar do oxigénio	$[\text{kg}_{\text{N}_2} \cdot \text{kmol}_{\text{N}_2}^{-1}]$
M_{NO_2}	– Massa molar de dióxido de azoto	$[\text{kg}_{\text{NO}_2} \cdot \text{kmol}_{\text{NO}_2}^{-1}]$
M_{O_2}	– Massa molar do oxigénio	$[\text{kg}_{\text{O}_2} \cdot \text{kmol}_{\text{O}_2}^{-1}]$
MoO_3	– Trióxido de molibdénio	[-]
$\dot{m}_{\text{BFRC, btq, m}}$	– Caudal mássico mensal de biomassa residual florestal/casca	$[\text{ton}_{\text{btq}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{Bi, btq, m}}$	– Caudal mássico mensal de bicadas,	$[\text{ton}_{\text{btq}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
\dot{m}_{bio}	– Caudal mássico da biomassa	$[\text{ton biomassa bs} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{C, CO}}$	– Caudal mássico de carbono convertido em CO	$[\text{kgC} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{C, CO}_2}$	– Caudal mássico de carbono convertido em CO ₂	$[\text{kgC} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{C, bio}}$	– Caudal mássico de carbono associado à biomassa que foi convertido em CO ₂ e CO durante o processo de combustão	$[\text{kg}_{\text{C, bio}} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{CFF, btq, m}}$	– Caudal mássico mensal de casca da Figueira da Foz	$[\text{ton}_{\text{btq}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{C, GN}}$	– Caudal mássico de carbono associado ao gás natural que foi convertido em CO ₂ e CO durante o processo de combustão	$[\text{kg}_{\text{C, GN}} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{comb, auxiliar}}$	– Caudal mássico de combustíveis auxiliares (gás natural e/ou fuelóleo) utilizados durante o processo de combustão	$[\text{ton}_{\text{comb, auxiliar}} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{CP, bs, m}}$	– Caudal mássico de casca própria em bs	$[\text{ton}_{\text{bs}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{CP, btq, m}}$	– Caudal de casca própria em btq	$[\text{ton}_{\text{btq}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{C, total}}$	– Caudal mássico de carbono total associado ao combustível que foi convertido em CO ₂ e CO durante o processo de combustão	$[\text{kg}_{\text{C, total}} \cdot \text{h}^{-1}]$
\dot{m}_{fuel}	– Caudal de fuelóleo	$[\text{ton}_{\text{fuel}} \cdot \text{h}^{-1}]$
m_g	– Massa do gás	[kg]
$\dot{m}_{\text{k, bs, m}}$	– Caudal mássico de cada tipo de biomassa em bs	$[\text{ton}_{\text{bs}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{k, btq, m}}$	– Caudal mensal de cada tipo de biomassa externa em btq	$[\text{ton}_{\text{btq}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{L/C, btq, m}}$	– Caudal mássico mensal de lenho/cepo em btq	$[\text{ton}_{\text{btq}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
\dot{m}_N	– Caudal mássico de azoto total associado ao combustível convertido em NO ₂ durante o processo de combustão	$[\text{kg}_N \cdot \text{h}^{-1}]$
\dot{m}_{NH_3}	– Caudal mássico de amónia a ser injetada na caldeira	$[\text{kg}_{\text{NH}_3} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{RM, btq, m}}$	– Caudal mássico mensal de rolaria mista	$[\text{ton}_{\text{btq}} \cdot \text{mês}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{solução}}$	– caudal de solução diluída de amónia a injetar na caldeira	$[\text{kg}_{\text{solução}} \cdot \text{h}^{-1}]$
$\dot{m}_{\text{vapor AP}}$	– Caudal de vapor produzido de alta pressão	$[\text{ton}_{\text{vapor}} \cdot \text{h}^{-1}]$
NH_4SO_4	– Sulfato de amónia	[-]
NO_x	– Óxidos de azoto	[-]
PC	– Poder calorífico	[-]
PCS	– Poder calorífico superior	[-]

PCI	– Poder calorífico inferior	[-]
PM	– Partículas	[-]
P_s	– Pressão de serviço	[Pa]
$P_{\text{solução}}$	– Custo por tonelada de solução de amónia	[€·ton _{solução} ⁻¹]
P_0	– Pressão de referência	[Pa]
Q_{vapor}	– Potência térmica associada ao vapor sobreaquecido	[MJ·h ⁻¹]
R	– Constante dos gases ideais	[m ³ ·Pa·K ⁻¹ ·kmol ⁻¹]
$R_{\text{NH}_3/\text{NO}}$	– Rácio molar entre NH ₃ /NOx	[kmol _{NH₃} ·kmol _{NO} ⁻¹]
r	– Razão de equivalência de ar ou razão estequiométrica de ar	[-]
$r_{\text{ar de fluidização}}$	– Razão estequiométrica de ar de fluidização	[-]
$r_{\text{ar total}}$	– Razão estequiométrica de ar total	[-]
TiO ₂	– Dióxido de titânio	[-]
T_{leito}	– Temperatura do leito	[°C]
T_m	– Temperatura média Aveiro	[°C]
T_s	– Temperatura de serviço	[K]
T_0	– Temperatura de referência	[K]
u_f	– Velocidade de fluidização através do leito, à P e T de serviço	[m·s ⁻¹]
u_{mf}	– Velocidade de mínima fluidização	[m·s ⁻¹]
V_g	– Volume de gás	[m ³]
V ₂ O ₅	– Óxido de vanádio	[-]
v_{tpb}	– Velocidade de rotação do parafuso de alimentação de biomassa	[%]
W_a	– Fração mássica entre o O ₂ usado e o combustível em bs	[kg _{O₂ atual} ·kg _{comb} bs ⁻¹]
W_{as}	– Fração mássica entre o ar usado e o combustível em bs	[kg _{ar atual} ·kg _{comb} bs ⁻¹]
W_{Bio}	– Fração mássica entre o caudal de biomassa e o combustível total em base seca	[%]
$W_{CP,bio}$	– Fração mássica entre o caudal de casca própria e a biomassa total em bs	[%]
$W_{k,bio}$	– Fração mássica entre o caudal de cada tipo de biomassa externa k e a biomassa total em bs	[%]
W_s	– Fração mássica entre o O ₂ estequiométrico e o combustível em bs	[kg _{O₂ esteq} ·kg _{comb} bs ⁻¹]
W_{ss}	– Fração mássica entre o ar estequiométrico e o combustível em bs	[kg _{ar esteq} ·kg _{comb} bs ⁻¹]
W_{va}	– Razão de mistura	[kg _{H₂O} ·kg _{ar seco} ⁻¹]
$W_{W,bs}$	– Razão mássica da água no combustível em bs	[kg _{água} ·kg _{comb} ·bs ⁻¹]
WO ₃	– Trióxido de tungsténio	[-]
w_j	– Fração mássica relativa a cada elemento presente no combustível	[kg _j ·kg _{combustível} bs ⁻¹]
$w_{j,bio}$	– Fração mássica relativa a cada elemento presente na biomassa	[kg _j ·kg _{biomassa} bs ⁻¹]
$w_{j,comb_auxiliar}$	– Fração mássica relativa a cada elemento presente no combustível auxiliar	[kg _j ·kg _{combustível auxiliar} bs ⁻¹]

$W_{N,BFRC}$	– Teor de azoto presente na biomassa residual florestal/casca	[%]
$W_{N,Bi}$	– Teor de azoto presente nas bicadas	[%]
$W_{N,CFF}$	– Teor de azoto presente na casca da Figueira da Foz	[%]
$W_{N,CP}$	– Teor de azoto presente na casca própria	[%]
$W_{N,LC}$	– Teor de azoto presente no lenho/cepo	[%]
$W_{N,GN}$	– Teor de azoto presente no gás natural	[%]
$W_{N,RM}$	– Teor de azoto presente na rolaria mista	[%]
W_{N/NO_2}	– Fração mássica de azoto presente na massa do combustível convertido em NO ₂	$[kg_{N/NO_2} \cdot kg_{combustível}^{-1}]$
$W_{w,BFRC}$	– Teor de humidade presente na biomassa residual florestal/casca	[%]
$W_{w,Bi}$	– Teor de humidade presente nas bicadas	[%]
$W_{w,CFF}$	– Teor de humidade presente na casca da Figueira da Foz	[%]
$W_{w,CP}$	– Teor de humidade presente na casca própria	[%]
$W_{w,LC}$	– Teor de humidade presente no lenho/cepo	[%]
$W_{w,RM}$	– Teor de humidade presente na rolaria mista	[%]
$X_{CO,11\%O_2}$	– Concentração mássica de CO no gás de exaustão seco corrigido para 11% v O ₂	$[mg_{CO} \cdot Nm_{gás\ seco}^{-3}]$
$X_{NOx,6\%O_2}$	– Concentração de NO _x no gás de exaustão seco corrigido a 6% v O ₂	$[mg_{NO_2} \cdot Nm_{gás\ seco}^{-3}]$
$X_{NOx,medido}$	– Concentração de NO _x no gás de exaustão a um teor de O ₂ medido	$[mg_{NO_2} \cdot Nm_{gás\ seco}^{-3}]$
$X_{NOx,VLE}$	– Concentração de NO _x estabelecida como limite, a um teor de O ₂ medido no gás de exaustão	$[mg_{NO_2} \cdot Nm_{gás\ seco}^{-3}]$
$Y_{s,j}$	– Consumo estequiométrico de O ₂	$[kmol_{O_2\ esteq} \cdot kmol_{elemento\ j\ do\ reagente}^{-1}]$
y_{CO_2}	– Fração molar de CO ₂ no gás de exaustão seco	$[kmol_{CO_2} \cdot kmol_{gás\ seco}^{-1}]$
$y_{O_2,AR}$	– Fração de O ₂ no ar	$[kmol_{O_2} \cdot kmol_{ar\ seco}^{-1}]$
$y_{O_2,medida}$	– Teor de O ₂ medido no gás de exaustão	[%]
$y_{N_2,AR}$	– Fração de azoto no ar	$[kmol_{N_2} \cdot kmol_{ar\ seco}^{-1}]$

Letras gregas

η_{th}	– Rendimento térmico da caldeira	[%]
μ_g	– Viscosidade do gás, às condições P e T de serviço	$[kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}]$
ρ_g	– Massa volúmica do gás, às condições P e T de serviço	$[kg \cdot m^{-3}]$
ρ_p	– Massa volúmica das partículas do leito	$[kg \cdot m^{-3}]$
v_{PTN}	– Volume molar às condições normais (P ₀ e T ₀)	$[Nm^3 \cdot kmol^{-1}]$

Subscritos

a	– Absoluto	[-]
bio	– Biomassa	[-]
comb	– Combustível	[-]
i	– Composto presente no gás (i=O ₂ , CO ₂ , CO, NO ₂ , N ₂)	[-]
j	– Elemento constituinte no combustível (j=C,H,O,N,S)	[-]
k	– Tipo de biomassa externa (k= CFF, Bi, L/C, BFRC, RM)	[-]
th	– Térmico	[-]

Capítulo 1

1. Introdução

Neste capítulo, numa primeira parte é realizado um breve enquadramento do tema e explicada a motivação para a elaboração do presente estudo. Numa segunda parte, serão identificados os objetivos a serem cumpridos durante o estágio realizado no Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ), pertencente à *The Navigator Company* e proceder-se-á à caracterização da empresa. Por fim, será apresentada a organização do relatório de estágio.

1.1. Enquadramento do tema e motivação

Face à crescente procura por eletricidade, que origina uma crescente preocupação com as alterações climáticas e crescente dependência de combustíveis fósseis, surge a necessidade de encontrar novas soluções de produção de energia elétrica menos dispendiosas e mais amigas do ambiente. Estas soluções passam, por exemplo, pela utilização de biomassa florestal como fonte energética.

Em Portugal, tem existido incentivos políticos e económicos para a produção de eletricidade a partir de biomassa florestal, promovendo a recolha dos resíduos florestais e, conseqüentemente, a redução do risco de incêndios florestais. Portugal apresenta cerca de 35% do seu território nacional coberto com floresta, fazendo com que seja um país com grande potencial para a exploração da biomassa florestal (Comissão de Agricultura e Mar, 2013).

No cenário industrial, a biomassa como recurso de energia apresenta uma grande importância, nomeadamente ao nível da indústria de pasta e papel. Este tipo de indústria é tutora de uma grande parcela de consumo de energia térmica e elétrica associada ao seu processo produtivo. Este motivo surge como força motriz para a produção da energia útil necessária para auto-consumo e injeção do excedente na rede nacional. Grande parte da biomassa utilizada nas centrais de cogeração e termoelétricas presentes na indústria de pasta e papel é resultante de subprodutos e resíduos da matéria-prima utilizada no processo produtivo, como resíduos resultantes das operações de descasque da madeira e o licor negro (subproduto resultante do cozimento da madeira). Desta forma, estes resíduos passam a ser um produto, com valor acrescentado para a empresa e um bem para a comunidade e para o ambiente, tornando-se economicamente mais competitiva.

O processo de combustão de biomassa é influenciado por parâmetros como o desempenho da tecnologia e pela qualidade da biomassa como combustível. Desta

forma, eleva-se a necessidade de formar recursos humanos com competências no domínio da combustão de biomassa em fornalhas industriais para a produção de energia térmica. De facto, é reconhecida a necessidade dum conhecimento detalhado das características físicas e químicas da biomassa e das suas condições de combustão, para maximizar o desempenho energético das instalações de conversão de energia, e assim responder às necessidades térmicas da central e minimizar as emissões de poluentes, como por exemplo o monóxido de carbono (CO) associado a uma combustão incompleta e outros poluentes como os óxidos de azoto (NOx).

As emissões de NOx durante o processo de combustão podem originar problemas de saúde pública, causar eutrofização dos recursos hídricos e do solo e contribuir também para a formação de chuvas ácidas. Assim, eleva-se a necessidade de cumprir requisitos legais de emissão de poluentes cada vez mais restritivos, sendo inevitável a existência de estudos mais aprofundados para controlar e minimizar a emissão destes compostos.

1.2. Objetivos do estágio e contribuição do presente relatório

O estágio pretende contribuir na formação de recursos humanos através da aquisição de competências no domínio da combustão de biomassa em fornalhas/caldeiras industriais para a produção de energia térmica e tem como principal foco a colaboração no estudo e análise de processos para controlo de NOx em sistemas industriais de combustão de biomassa em leito fluidizado borbulhante.

Durante o estágio pretende-se o desenvolver e executar o seguinte plano de tarefas:

1. Pesquisa de informação sobre combustão de biomassa em fornalhas/caldeiras industriais, particularmente em leito fluidizado, e respetivos processos de controlo de NOx que podem ser aplicados;
2. Caracterização de duas fornalhas industriais em leito fluidizado borbulhante localizadas no Complexo Industrial de Cacia – *The Navigator Company*, que utilizam tipos distintos de biomassa como combustível, e respetivo sistema de tratamento do efluente gasoso. Nesta análise, estará incluída a caracterização do tipo de combustível, dos caudais de ar, dos caudais de combustível, da estequiometria, da temperatura, da potência de operação e da composição do efluente gasoso;
3. Colaboração na caracterização e análise do efeito das metodologias de operação para controlo da formação de NOx (aplicadas atualmente nas instalações de combustão em leito fluidizado) e potencial otimização dessas metodologias;
4. Colaboração na análise e avaliação de propostas alternativas sobre processos de controlo de NOx que possam vir a ser implementadas nas instalações,

nomeadamente medidas pós-processo, como redução catalítica seletiva e redução não catalítica seletiva.

5. Colaboração na definição do processo de controlo de NOx que poderá vir a revelar-se mais adequado ao caso de estudo.

1.3. Descrição da entidade de acolhimento

O Estágio Curricular relativo ao trabalho apresentado neste relatório foi realizado nas instalações do Instituto de investigação da Floresta e do Papel (RAIZ) e no Complexo Industrial de Cacia (CIC) pertencente à *The Navigator Company* e teve duração de 6 meses (fevereiro 2018 - julho 2018).

O RAIZ foi fundado em 1996 pela *The Navigator Company*. Atualmente, tem como sócios a Universidade de Aveiro, a Universidade de Coimbra e o Instituto Superior de Agronomia/Universidade de Lisboa. É um organismo sem fins lucrativos, reconhecido como uma entidade do Sistema Científico e Tecnológico Nacional, no qual desenvolve atividades de investigação relacionadas com a produção de pasta e papel (recentemente sobre a produção do *Tissue* e biorrefinaria de base florestal: produtos farmacêuticos, óleos essenciais e outros) e também atividades de consultoria que visam dar apoio às unidades industriais do grupo e a serviços especializados (*The Navigator Company*, 2016/2017).

A floresta é o pilar para a sustentabilidade do negócio da *The Navigator Company*, onde o RAIZ tem como objetivo a inovação e o desenvolvimento sustentável na gestão florestal através da realização de projetos centrados no aumento da produtividade da floresta de eucalipto (através do melhoramento genético das plantas, propagação das plantas, eco fisiologia e proteção das florestas e solos) e no melhoramento da qualidade da fibra produzida. A floresta é gerida de acordo com as melhores práticas de planeamento e gestão florestal, sendo certificadas pelos sistemas internacionais FSC (*Forest Stewardship Council*) e PEFC (*Programme for the Endorsement of Forest Certification schemes*) (*The Navigator Company*, 2017).

Atualmente, *The Navigator Company* é a maior empresa de produção de pasta e papel a nível industrial em Portugal, representando uma importância significativa para a economia do país, cerca de 3% do total de bens exportados a nível nacional e cerca de 1% do PIB (Produto Interno Bruto) nacional. Além disso, assume-se também como uma referência a nível mundial no seu setor de atividade. É líder Mundial no segmento *premium* de papéis de escritório com a marca *Navigator*, ocupa também a liderança europeia na produção de papéis finos de impressão e escrita e é igualmente o maior produtor europeu, e o quinto a nível mundial, de pasta branqueada de eucalipto (*The Navigator Company*, 2016/2017).

Para além de ser uma referência mundial no seu setor de atividade, apresenta uma posição de destaque relativamente à produção de energia a partir de biomassa (fonte renovável). Cerca de 52% de energia elétrica renovável produzida através de biomassa em Portugal é gerada por este Grupo, sendo o primeiro produtor nacional de energia elétrica a partir deste recurso energético. Esta capacidade energética permite que seja autossuficiente e geradora de excedentes que introduz na rede elétrica nacional (*The Navigator Company, 2017*).

Relativamente à estrutura produtiva presente em Portugal, o grupo possui três polos industriais localizados em Cacia, Figueira da Foz e Setúbal, identificados na Figura 1.1.

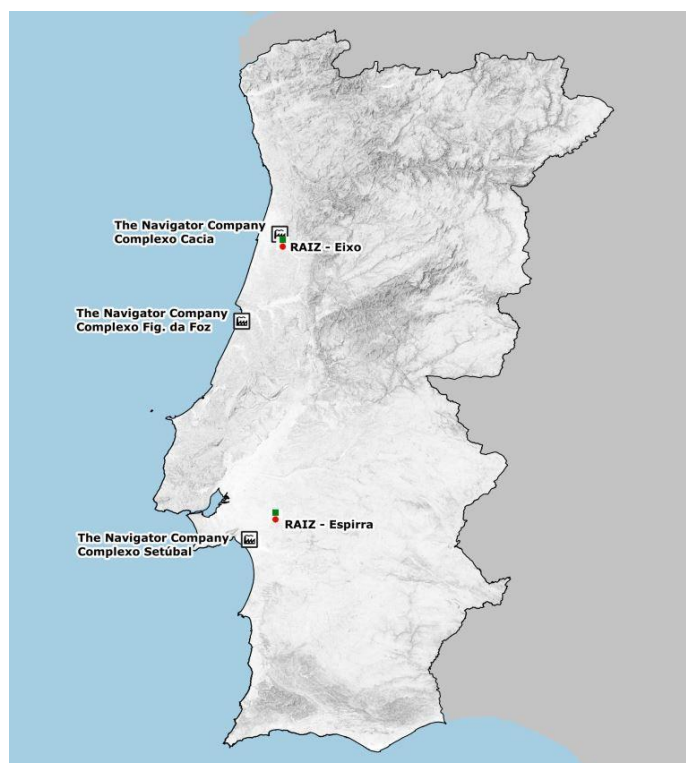


Figura 1.1. Localização geográfica da atividade da *The Navigator Company* a nível Nacional.

Em 2010, o Grupo realizou um importante investimento em duas centrais termoelétricas a biomassa nas unidades fabris de Cacia e Setúbal, que contribuem para a produção nacional de energia elétrica proveniente de um recurso renovável. Segundo o Relatório de Contas de 2016, 5% da produção total de energia elétrica em Portugal foi gerado pelo Grupo a partir de biomassa florestal. Em 2017 foi registado um aumento de 3,6% de energia vendida à rede nacional face ao ano de 2016 (*The Navigator Company, 2017*). Desta forma, fica demonstrado que *The Navigator Company* aposta cada vez mais num futuro sustentável.

O CIC apresenta duas unidades de produção de energia térmica e elétrica de origem renovável. Uma unidade consiste numa central de cogeração constituída por uma

caldeira de recuperação (CR4) que utiliza como combustível o licor negro espessado (subproduto do processo produtivo) e uma caldeira auxiliar (CA5) que utiliza como combustível a casca de eucalipto derivada da operação de descasque, serradura e finos da crivagem de estilha do eucalipto utilizada no processo de pasta. Esta central de cogeração tem como objetivo produzir simultaneamente energia térmica e elétrica (a primeira é utilizada no processo produtivo e a segunda é utilizada para satisfazer as necessidades da fábrica), sendo o excedente injetado na rede elétrica nacional.

A outra unidade é constituída por uma Central Termoelétrica a Biomassa (CTB), que utiliza como combustível a biomassa florestal residual derivada das práticas de gestão da floresta (por exemplo, o desbaste e limpeza das florestas). Para além disto, quando existe excedentes de biomassa para além do necessário para alimentar a CA5, estes são encaminhados para a CTB. No conjunto da biomassa residual florestal pode existir diversas espécies florestais, mas o eucalipto é a espécie predominante. Esta central dedica-se exclusivamente à produção de energia elétrica que é injetada na rede elétrica nacional (Sobrinho, 2016).

O presente relatório de estágio pretende, desta forma, contribuir para a análise das medidas de controlo da emissão de NOx associadas à CA5 e à CTB.

1.4. Organização do relatório de estágio

O presente relatório está organizado em seis capítulos. Neste primeiro capítulo, descreve-se o contexto em que se insere o trabalho, a motivação da sua realização, os objetivos do estágio e realiza-se uma breve apresentação da entidade de acolhimento do estágio curricular e da organização do relatório de estágio.

No capítulo 2, aborda-se o conceito da biomassa como recurso energético, as suas propriedades físicas e químicas, faz-se uma breve descrição sobre as tecnologias de conversão de biomassa dando ênfase à combustão de biomassa e realiza-se uma descrição da tecnologia de combustão de leito fluidizado borbulhante (LFB).

No capítulo 3, descreve-se detalhadamente a formação de NOx durante o processo de combustão. Refere-se os requisitos legais relativos a este composto e apresenta-se medidas primárias e secundárias de redução das emissões de NOx e a respetiva descrição.

No capítulo 4, apresenta-se o caso de estudo realizado no RAIZ e no CIC. Na primeira secção, faz-se a descrição do *layout* da CA5 e da CTB. Na segunda secção caracteriza-se, as condições de operação, incluindo a caracterização dos tipos distintos de biomassa, da velocidade de fluidização, do excesso de ar, da estequiometria, da repartição de ar e caracterização do efluente gasoso, realizando juntamente a comparação entre as duas fornalhas/caldeiras.

No capítulo 5, apresenta-se um estudo de controlo das emissões de NOx aplicado à CA5. Numa primeira secção, define-se os testes industriais a realizar à CA5, tendo por base o controlo do ar. Na segunda secção, expõe-se os principais resultados experimentais obtidos em cada teste. Na terceira secção, é apresentada uma sugestão de implementação de uma medida secundária de redução de NOx, que poderá ser utilizada com a medida de controlo do ar.

O capítulo 6 é dedicado à apresentação das principais conclusões, sugestões e possíveis trabalhos futuros.

Capítulo 2

2. Combustão de biomassa

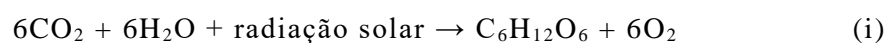
Neste capítulo, aborda-se a temática da biomassa como recurso energético e as suas características. Posteriormente, faz-se uma breve descrição sobre as tecnologias de conversão de biomassa, aprofundando a combustão de biomassa. Por fim, apresentam-se as tecnologias industriais de combustão existentes e descreve-se a tecnologia de combustão de leito fluidizado borbulhante.

2.1. A biomassa como recurso energético

O Decreto-Lei n.º 127/2013, de 30 de agosto, no qual transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva 2010/75/EU, de 24 de novembro, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição – reformulação), apresenta uma definição complexa de biomassa. Este diploma apresenta a definição de biomassa como " produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou silvicultura que pode ser utilizada como combustível para efeitos de recuperação do seu teor energético, bem como os seguintes resíduos quando utilizados como combustível:

- i. Matéria-prima vegetal resultante de atividades nos domínios da agricultura e da silvicultura;
- ii. Resíduos vegetais da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;
- iii. Resíduos vegetais fibrosos da indústria de pasta virgem e de produção de papel, se forem coincinerados no local de produção e se o calor gerado for recuperado;
- iv. Matérias-primas de cortiça;
- v. Resíduos de madeira, com exceção dos que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimento, incluindo, em especial, resíduos de madeira deste tipo provenientes de obras de construção e demolição; “

Segundo Mckendry (2002a), o recurso biomassa pode ser considerado como matéria vegetal derivada da reação entre o dióxido de carbono (CO₂ presente na atmosfera), água e luz solar, através do processo de fotossíntese, produzindo hidratos de carbono que constituem a biomassa. De forma generalizada, o processo pode ser representado pela reação química (i):



Normalmente, na fotossíntese, observa-se a conversão de menos de 1% da luz solar disponível em energia química armazenada nas ligações químicas dos componentes estruturais da biomassa (Mckendry, 2002a).

Mas quando as ligações entre moléculas de carbono, hidrogénio e oxigénio adjacentes são quebradas por digestão, combustão ou decomposição, essas substâncias libertam a sua energia química armazenada. Pelo que, quando a biomassa é queimada para fins energéticos, esta é referida como combustível de biomassa (Mckendry, 2002a).

A bioenergia é um termo genérico para designar a energia derivada da conversão da biomassa. No contexto da bioenergia, pode-se dividir os recursos de biomassa (de acordo com a sua origem) em (Avelin *et al*, 2014; IEA, 2007):

- Culturas energéticas;
- Resíduos sólidos urbanos;
- Resíduos agrícolas;
- Biomassa florestal.

Atualmente, a biomassa florestal está entre os recursos mais utilizados no contexto da bioenergia, devido às suas propriedades químicas, como por exemplo o poder calorífico (Avelin *et al*, 2014).

Se a biomassa for processada eficientemente, extraindo a energia armazenada nas ligações químicas, e se o produto subsequente derivado desta extração for combinado com o oxigénio, o carbono será oxidado de modo a produzir CO₂ e água. Desta forma, torna-se num processo cíclico, uma vez que o CO₂ ficará novamente disponível para produzir nova biomassa (ver Figura 2.1) (Mckendry, 2002a), pelo que é considerada como uma fonte de energia renovável.

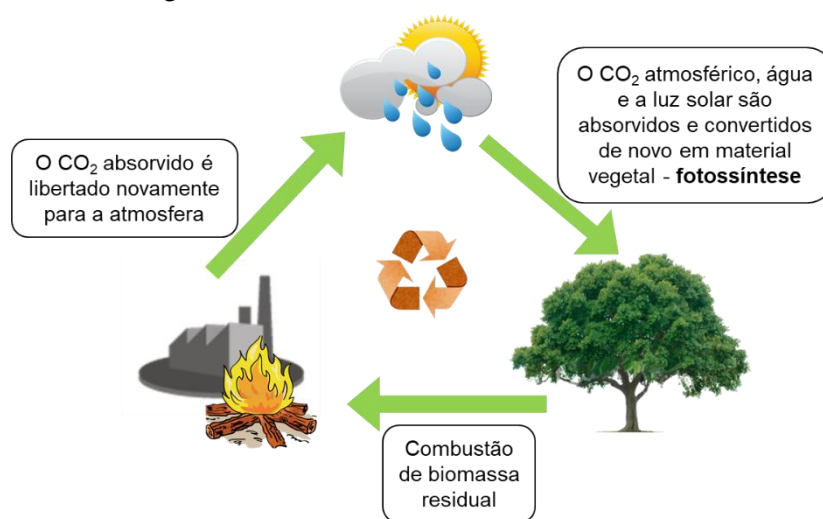


Figura 2.1. Processo cíclico do CO₂ associado à combustão de biomassa.

A biomassa sempre foi um recurso importante de energia. É o recurso mais antigo de energia que a humanidade conhece e sempre foi utilizada para fazer face a uma grande variedade de procura de energia, como aquecimento de edifícios, fornecimento de calor para processos industriais, entre outros. Globalmente, a bioenergia representou 14% do consumo mundial de energia em 2013 (WEC – World Energy Council, 2016).

2.2. Propriedades da biomassa

As propriedades da biomassa determinam a escolha do processo/tecnologia de conversão energética e, conseqüentemente, as dificuldades de processamento que poderão surgir (Mckendry, 2002a).

Sob o ponto de vista de um biocombustível sólido, a forma como os hidratos de carbono estão organizados na matriz sólida está associada a três principais constituintes da biomassa, como a celulose, hemicelulose e lenhina (IEA, 2007). Vários tipos de biomassa apresentam diferentes teores destes constituintes (Tabela 2.1). A razão celulose/lenhina é um dos fatores determinantes na identificação das espécies de plantas mais adequadas para posterior processamento de biocombustíveis e conversão energética, especialmente em processos de conversão bioquímicos. A biodegradabilidade da celulose é maior que a lenhina, pelo que, a conversão global do material vegetal contendo carbono como celulose é maior do que em plantas com maior porção de lenhina (Mckendry, 2002a).

Tabela 2.1 Características dos principais constituintes da biomassa (Adaptado de Mckendry, 2002a).

Tipo de Biomassa	Lenhina [%]	Celulose [%]	Hemicelulose [%]
Madeira Resinosa	27-30	35-40	25-30
Madeira Tropical	20-25	45-50	20-25
Palha de Trigo	15-20	33-40	20-25
Plantas Silvestres	5-20	30-50	10-40

Para além da razão celulose/lenhina, existem outras propriedades específicas da biomassa que determinam o seu desempenho como combustível em processos de conversão de energia, como (Mckendry, 2002a):

- Humidade;
- Poder calorífico;
- Teor de carbono fixo e matéria volátil;

- Teor de cinzas;
- Teor de metais alcalinos;

As análises mais comuns realizadas ao biocombustível sólido são a análise imediata e elementar.

A análise imediata proporciona uma estimativa do teor de humidade, teor em matéria volátil, teor de cinzas e carbono fixo (García *et al*, 2013; Sanlisoy *et al*, 2017).

A análise elementar consiste na determinação da composição do biocombustível em termos de frações mássicas de diferentes elementos químicos como o carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio (por diferença). Pode ainda ser analisado o conteúdo em cloro (Cl), fluor (F) e a composição química das cinzas (Sanlisoy *et al*, 2017; Singh *et al*, 2017). Através desta análise elementar é possível determinar uma estimativa do poder calorífico do biocombustível sólido.

O teor em humidade representa a quantidade em massa de água por unidade de massa de combustível (peso total da biomassa). Este peso pode ser expresso em base tal e qual (btq), base seca (bs) ou base seca sem cinzas (bssc).

Na biomassa existe duas formas de teor de humidade: humidade intrínseca e humidade extrínseca. A humidade intrínseca está associada à humidade presente no material, não dependendo dos efeitos climáticos. Já a humidade extrínseca está dependente das condições climáticas, uma vez que o teor de humidade da biomassa depende fortemente da estação de colheita e da localização (Mckendry, 2002a).

O alto teor de humidade é uma das características mais desvantajosas da biomassa como combustível. O processo de evaporação da água é endotérmico, pelo que elevados teores de humidade irão afetar negativamente o balanço energético global, diminuindo a eficiência de combustão. Desta forma, o poder calorífico do combustível varia inversamente com a quantidade relativa de humidade (Figura 2.2) (Jenkins *et al*, 1998).

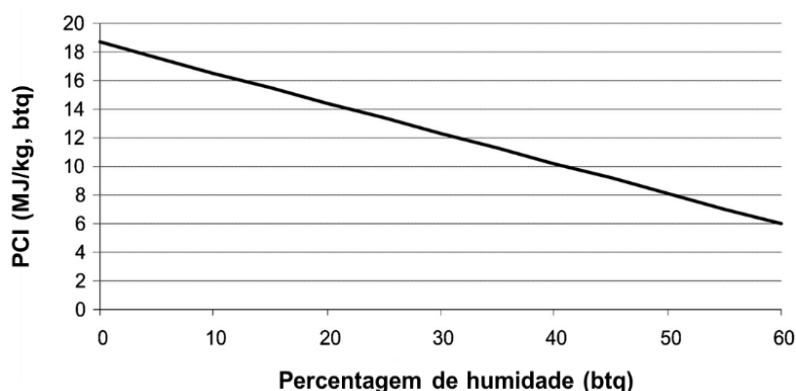


Figura 2.2. PCI em função da percentagem de humidade em btq de um combustível com as seguintes características: 50% C, 6% H, 44 % O em bs (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008).

O poder calorífico (PC) expressa o conteúdo energético de um combustível e normalmente é expresso em unidade de energia por unidade de massa, ou volume ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$). O PC pode ser expresso em duas formas: poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior (PCI). O PCS é o conteúdo de energia total possível de extrair por um 1kg de combustível, incluindo o calor latente de vaporização associado à água gerada no processo de combustão e água evaporada. O PCI determina-se a partir do PCS retirando a componente do calor latente de vaporização do vapor de água presente nos produtos de combustão, quando o combustível é queimado com ar seco (Mckendry, 2002a).

O teor de matéria volátil de um combustível sólido inclui os componentes de biomassa que são libertados por decomposição térmica da biomassa quando esta é exposta a alta temperatura. O teor de carbono fixo é a massa de sólido restante após a libertação dos voláteis, excluindo o teor de cinzas e humidade (Mckendry, 2002a).

Geralmente, a matéria volátil produzida inclui hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), hidrogénio (H_2), humidade (H_2O) e alcatrões (Abuelnuor *et al*, 2014). O teor de matéria volátil na biomassa varia normalmente entre 48-86 % (Mckendry, 2002a). Elevados índices de voláteis estão relacionados com a reatividade do combustível (García *et al*, 2013; Karlström *et al*, 2013).

Comparando a biomassa com os combustíveis fósseis, a biomassa apresenta valores de poder calorífico relativamente baixos. Tal facto pode estar relacionado com duas características distintas, o alto teor de humidade e elevado teor em oxigénio (Jenkins *et al*, 1998) e apresenta ainda menor teor de carbono fixo e maior teor de matéria volátil (Figura 2.3) (Hupa *et al*, 2017).

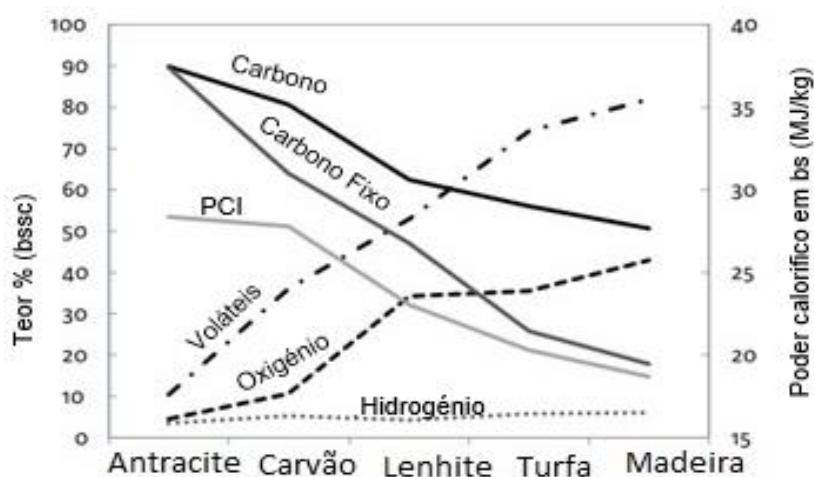


Figura 2.3. Comparação das propriedades relativas de vários combustíveis sólidos (Adaptado de Hupa *et al*, 2017).

Na Tabela 2.2 estão representadas as características de uma mistura de combustível (biomassa florestal residual - BFR) que são resultado das práticas de gestão florestal e de atividades de exploração madeireira relacionadas com a colheita de madeira para a indústria de celulose e papel e outros setores industriais da madeira e também da manutenção florestal para prevenção de incêndios florestais. A BFR é composta, maioritariamente, por eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e pinho (*Pinus pinaster*).

Tabela 2.2. Exemplo de composição de uma biomassa florestal residual utilizada como combustível numa central termoelétrica (Adaptado de Tarelho *et al*, 2015).

		BFR
Análise Imediata (btq, %)	Humidade	45,1 ± 5,7
	Cinzas	2,3 ± 0,5
	Matéria volátil	41,9 ± 1,3
	Carbono fixo	10,7 ± 0,5
Análise elementar (bs, %)	Cinza	4,2 ± 0,9
	C	47,9 ± 0,7
	H	6,6 ± 0,3
	N	0,4 ± 0,1
	S	nd
	O (por diferença)	40,9 ± 0,9
(MJ·kg⁻¹, bs)	Poder calorífico inferior	17,7 ± 0,6

nd-não determinado, abaixo do nível de deteção: 0,1g·kg⁻¹.

Durante a combustão de biomassa existe a produção de um resíduo sólido, designado de cinza. Numa instalação térmica que utiliza como combustível a biomassa, existem dois fluxos distintos de cinzas, que geralmente são classificados em cinzas volantes e cinzas de fundo. As cinzas volantes encontram-se presentes nos gases de combustão ou retidas em dispositivos de tratamento de efluentes gasoso (por exemplo, ciclones, filtro de mangas e precipitador eletrostático) (Tarelho *et al*, 2015). As características da cinza são influenciadas pelas propriedades da biomassa, pelas condições do solo onde a biomassa foi colhida, pelas técnicas de combustão, pelas condições de operação (por exemplo, a temperatura, estequiometria, a repartição do ar e aditivos que possam ser adicionados ao processo) e pelos sistemas de tratamento de efluentes (Tarelho *et al*, 2015; Vassilev *et al*, 2013).

O teor em alcalinos, como o sódio (Na), o potássio (K), o magnésio (Mg), o fósforo (P) e o cálcio (Ca), são particularmente importantes para os processos de conversão termoquímica, isto é, a reação de metais alcalinos com sílica presente nas cinzas

poderá produzir uma fase líquida móvel a altas temperaturas na fornalha, podendo conduzir a bloqueios de equipamentos na caldeira (Mckendry, 2002a).

Tendo em consideração os conceitos apresentados nesta secção, verifica-se que a utilização de biomassa para fins energéticos apresenta também alguns desafios que estão relacionados com as suas propriedades.

2.3. Combustão de biomassa

A biomassa pode ser convertida em energia útil através de vários processos de conversão diferentes. A escolha desses processos é normalmente efetuada tendo em consideração uma série de aspetos, como as suas propriedades, mencionadas anteriormente, a quantidade de biomassa disponível numa determinada região, o produto final que se pretende obter através da conversão, os requisitos e normas ambientais impostos, as especificidades do projeto e as condições económica (McKendry, 2002b).

A conversão de biomassa em energia útil é realizada utilizando principalmente duas tecnologias de processo: a conversão termoquímica e conversão bioquímica. Existe ainda uma terceira tecnologia, designada de extração mecânica com esterificação, com o objetivo de produzir biodiesel (Figura 2.4).

A conversão termoquímica abrange quatro processos principais: a combustão, a gasificação, a pirólise e a liquefação. A conversão bioquímica inclui a digestão anaeróbia (produção de biogás) e a fermentação (produção etanol). No entanto, o presente trabalho incide sobre a conversão termoquímica, mais concretamente sobre a combustão de biomassa, pelo que, posteriormente, apresenta-se apenas a descrição deste processo.

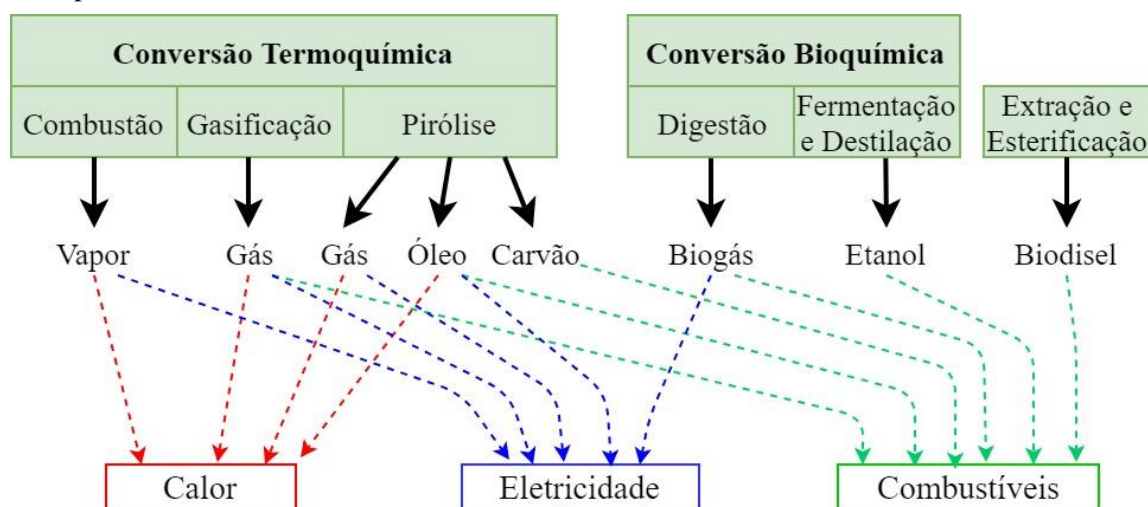


Figura 2.4. Principais vias de conversão de biomassa em energia (Adaptado de UNDP, 2000).

O processo de combustão pode ser dividido em várias etapas: secagem, pirólise, oxidação dos voláteis e combustão do carbonizado (Nussbaumer, 2003; Williams *et al.*, 2012).

Secagem: Consiste na evaporação da humidade presente no biocombustível a temperaturas baixas (<100°C). Esta etapa é endotérmica, pelo que utiliza energia, reduzindo assim a temperatura da câmara de combustão e retardando o processo de combustão.

Pirólise: Esta fase pode ser definida como a degradação térmica (ou desvolatilização) da partícula carbonácea na ausência de fornecimento externo de um agente oxidante. Os produtos originados são essencialmente alcatrão, carbonizado (ou *char*) e gases, como CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₆, onde o CO₂ e o CO podem ser formados em quantidades consideráveis, especialmente a partir de combustíveis ricos em oxigénio, como a biomassa. A composição do combustível (uma variável importante é a razão C/H), a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de reação são variáveis que afetam as quantidades e propriedades dos produtos formados.

Oxidação dos voláteis: Consiste na oxidação dos voláteis libertados durante a fase da pirólise.

Combustão do carbonizado: Esta fase é definida pelas reações de oxidação do carbonizado na presença de um agente oxidante. O carbonizado é a matriz sólida resultante da pirólise.

A importância relativa a estas fases varia consoante a tecnologia de combustão implementada, as propriedades do combustível e as condições de operação do processo de combustão. Em aplicações de combustão de biomassa de grande escala com alimentação contínua de combustível, estes processos podem ocorrer em locais distintos da fornalha (van Loo & Koppejan, 2008). Estes locais podem ser conhecidos com base no projeto da fornalha, o que facilita a possível otimização das diferentes fases e obtenção de uma combustão completa (Nussbaumer, 2003).

A Figura 2.5 mostra a perda de volume de uma partícula de biomassa ao longo do tempo num processo de combustão. Aplicando os conceitos a uma partícula de biomassa quando introduzida num ambiente de combustão, mencionados anteriormente, esta irá sofrer um processo de secagem (começando por perder o seu teor de humidade), de seguida dá-se a desvolatilização, libertando os compostos voláteis e formando um carbonizado residual (*char*). Por fim, o carbonizado é oxidado por O₂, CO₂ e H₂O e origina compostos gasosos (p.e., CO₂, CO, H₂, H₂O, NO, SO₂ e um produto sólido designado de cinzas (Hupa et al, 2017).

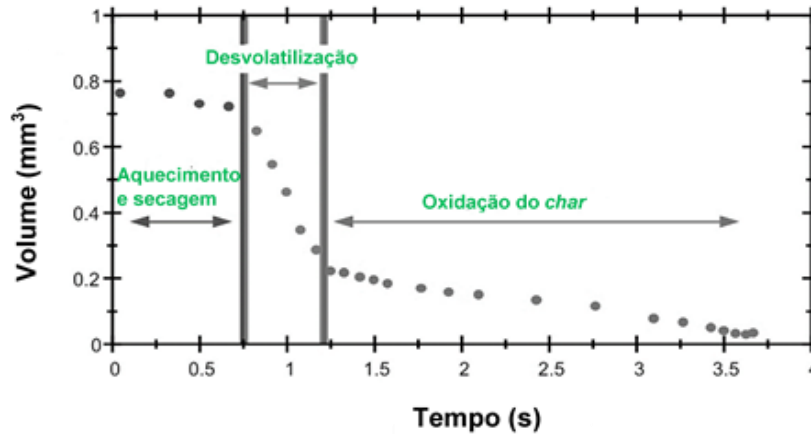


Figura 2.5. Perda de volume de uma partícula de biomassa durante as etapas do processo de combustão (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008).

O tempo durante o qual decorre cada um dos processos está dependente do tamanho das partículas e das propriedades da biomassa e das condições de operação (Nussbumer, 2003).

De acordo com van Loo & Koppejan (2008), as variáveis de operação que afetam o processo de combustão são as seguintes:

- Poder calorífico da biomassa;
- Teor de humidade da biomassa;
- Tempo de residência do combustível;
- Temperatura de queima;
- Turbulência - Mistura de ar/combustível;
- Excesso de ar.

Como já foi referido na secção anterior, teores de humidade muito elevados podem levar à redução da temperatura máxima de combustão, sendo por isso, necessário, por vezes, a secagem prévia. Se a biomassa contiver um elevado teor de humidade, então será preciso despende calor latente, para evaporar a água presente na biomassa. Desta forma, o poder calorífico irá diminuir com o aumento da humidade presente na biomassa (van Loo & Koppejan 2008).

A temperatura, o tempo de residência da biomassa na câmara de combustão e a turbulência associada à mistura do ar/combustível são fatores determinantes para uma combustão completa. Estes três fatores são designados os 3 T's. Temperaturas e tempos de residência muito baixos e uma inadequada mistura de ar de combustão podem levar a uma combustão incompleta e, conseqüentemente, causar uma maior emissão de poluentes (García *et al*, 2013; Tarelho, 2017; van Loo & Koppejan 2008).

- A temperatura afeta a cinética da reação. As constantes de velocidade aumentam exponencialmente com a temperatura (lei de Arrhenius);

- O aumento do tempo de residência a que os reagentes são sujeitos fazem aumentar o grau de conversão destes em produtos;
- A turbulência é essencial para assegurar uma mistura efetiva entre o comburente e o combustível, de modo a garantir uma boa distribuição da temperatura e dos radicais que são produzidos e necessários para o desenvolvimento da reação.

Os requisitos de ar de combustão dependem das características físicas e químicas do combustível e em muitos sistemas a proporção de excesso de ar é muito maior que a quantidade estequiométrica. A relação de excesso de ar é um dos principais parâmetros de combustão para se conseguir obter uma elevada eficiência de combustão. Para além disso, o excesso de ar é também utilizado para refrigerar os sistemas de combustão, como por exemplo a grelha no caso de combustão em leito fixo (Dermibas, 2007).

Se não forem criadas condições de operação adequadas, existirá uma reação incompleta, gerando um subproduto primário, o CO, sendo este o primeiro indicativo de um mau funcionamento do processo de combustão e, portanto, pode ser visto com um indicador de uma ineficiência (García *et al*, 2013).

2.4. Tecnologias de combustão

No contexto de conversão energética da biomassa realizada normalmente em centrais termoelétricas, existem várias tecnologias industriais de combustão, como: em leito fixo, em leito fluidizado e de combustível pulverizado (ver Figura 2.6) (van Loo & Koppejan, 2008).

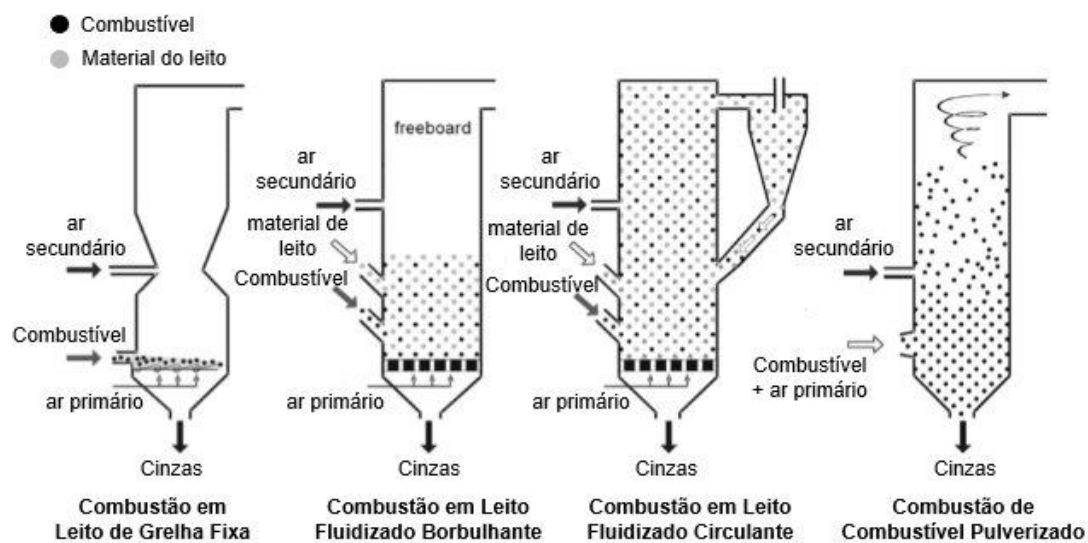


Figura 2.6. Principais tecnologias de combustão de biomassa (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008).

A tecnologia de leito fluidizado consiste na queima de biomassa num leito de partículas mantidas em suspensão, existindo uma mistura leito/gás promovida pelo ar que se escoia no sentido ascendente do leito. O estado do leito fluidizado depende da velocidade do gás de fluidização (Tarelho, 2017). O leito fluidizado pode ser fixo, borbulhante, turbulento ou circulante.

A velocidade de fluidização é definida como a velocidade do gás calculada para uma determinada área da secção transversal livre do reator, à pressão e temperatura a que o leito se encontra a operar. Uma queda de pressão ocorre quando o gás flui através do leito fluidizado. A queda de pressão é devida ao fato de o gás suspender as partículas fluidizadas no ar. Se a diferença de pressão através do leito fluidizado for medida e monitorizada, será possível verificar a existência de material não fluidizado, como por exemplo pedras ou aglomerados que se acumularam no leito (Vääränen, 2008). A Figura 2.7 mostra a queda de pressão associada a diferentes tipos de leito e velocidades de fluidização.

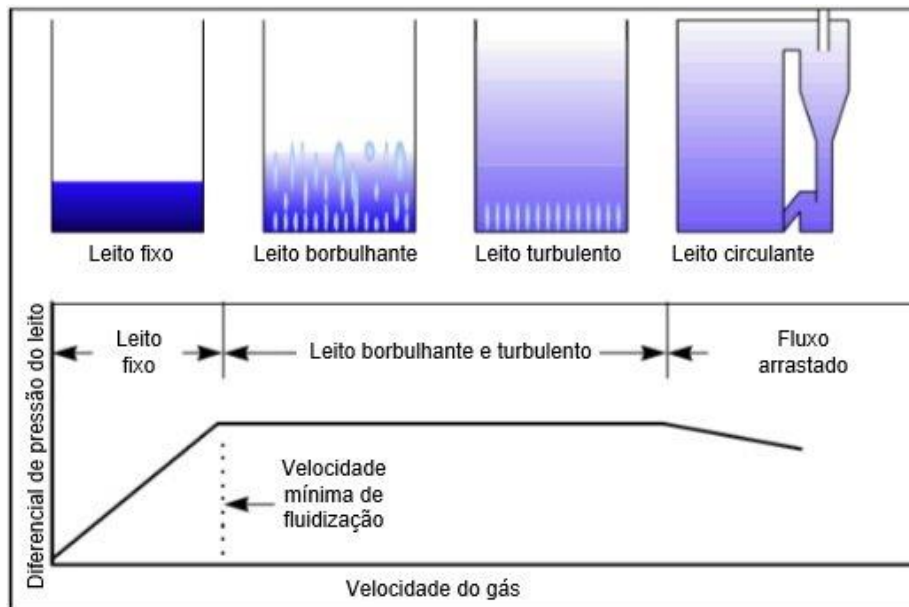


Figura 2.7. Tipos de leito fluidizado (Adaptado de Vääränen,2008).

Atualmente, a nível industrial, as caldeiras de leito fluidizado circulante (LFC) e leito fluidizado borbulhante (LFB) são as mais utilizadas, sendo a principal diferença a velocidade de fluidização (u_f): A u_f de LFC é superior à LFB, como pode ser observado na Figura 2.7. Este trabalho foca-se na tecnologia LFB, pelo que apenas será apresentada a descrição associada a esta tecnologia.

2.4.1. Combustão em leito fluidizado borbulhante (LFB)

O leito fluidizado borbulhante consiste num reator que contém, na zona inferior, um dispositivo de distribuição de ar de fluidização, sob o qual se encontra preenchido com

um leito de material quente, inerte e granular que é mantido em suspensão. Os materiais de leito são normalmente partículas de areia em sílica com cerca de 0,5 a 1,0 mm de diâmetro, representando cerca de 90 a 98 por cento da massa do leito (mistura de combustível, cinzas e areia). O ar de combustão primário é introduzido na zona inferior do leito, o que origina uma massa de partículas em movimento e bolhas de gás em movimento ascendente (designado de fluidização no interior do leito). A altura do leito varia normalmente entre 0,4 e 1,5 m. Esta altura não deverá ser muito elevada, uma vez que a queda de pressão através do leito aumenta linearmente com a altura, aumentando o consumo de energia na injeção do ar de fluidização, e o tamanho das bolhas aumenta significativamente promovendo o arrastamento de partículas. A zona logo acima do leito, onde acontece a erupção das bolhas, é designada de zona *splash*, que pode ser integrada em toda a zona livre no espaço acima do leito, e que é o *freeboard*.

O ar secundário e ar terciário são introduzidos através de injetores dispostos horizontalmente em diferentes localizações no *freeboard* (ver Figura 2.6) e o objetivo é promover a combustão completa dos voláteis e reduzir a emissão de CO e NO_x (Basu, 2006; van Loo & Koppejan, 2008).

2.4.1. Eficiência de combustão em LFB

A eficiência da combustão em leito fluidizado borbulhante é influenciada pelos seguintes fatores:

- Condições de operação: velocidade de fluidização, excesso de ar e temperatura de combustão
- Pela própria configuração da fornalha/caldeira: altura do leito, altura do *freeboard*, alimentação do combustível e injeção de ar secundário/terciário.

A velocidade de fluidização controla toda a hidrodinâmica do leito, incluindo a transferência de calor, arrastamento de partículas, desfluidização, etc (van Loo & Koppejan, 2008). A eficiência da combustão normalmente diminui com o aumento da velocidade de fluidização devido a elevado arrastamento de finos não queimados e passagem de oxigénio. No entanto, é necessário ter em consideração que, se a velocidade for demasiada baixa, pode causar a desfluidização (Basu, 2006). Outro problema é a distribuição não uniforme da velocidade através leito que pode causar desfluidização parcial. Normalmente, a velocidade de fluidização é mantida várias vezes superior à velocidade mínima de fluidização das partículas médias do leito, com valores típicos entre 1 a 2 m·s⁻¹ (van Loo & Koppejan, 2008).

Para além disto, deve ser sempre fornecido às câmaras de combustão de leito fluidizado excesso de ar porque a mistura entre o combustível e o ar nunca são

perfeitas, pelo que algumas áreas da câmara de combustão podem apresentar um déficit em oxigénio e outras áreas podem apresentar um excesso em O₂. No entanto, todas as partículas de combustível devem ter o oxigénio necessário para uma combustão completa (Basu, 2006). Este tipo de tecnologia permite ter uma intensa transferência de calor e uma mistura adequada do combustível, o que proporciona boas condições para ocorrer uma combustão completa, apresentando baixas emissões de CO e de NO_x, com baixo excesso de ar (entre 20 e um 30 % para instalações de LFB) (van Loo & Koppejan, 2008 e Vicente *et al*, 2016). As baixas quantidades de excesso de ar reduzem o fluxo de volume dos gases de combustão, e, portanto, as perdas de energia nos gases de exaustão, tornando estas instalações especialmente interessantes para aplicações em grande escala (capacidade nominal da caldeira superior a 20 MW_{th}) (van Loo & Koppejan, 2008).

A eficiência de combustão, na perspetiva de conversão completa do combustível, geralmente também aumenta com a temperatura do leito, porque o carbono é oxidado de forma mais eficiente a elevadas temperaturas. O efeito da temperatura é especialmente importante para partículas de menor reatividade, que queimam sob regimes cinéticos controlados. Este efeito é mais proeminente numa gama de 700 – 850°C do que acima disto. Também a temperatura de combustão deve ser mantida em gamas adequadas, geralmente entre 650 e 900°C, de modo a evitar a sinterização das cinzas no leito. Isto pode ser conseguido através de superfícies internas de permutadores de calor, por recirculação de gases de combustão, por injeção de água ou por operação de leito sub-estequiométrica. Nas fornalhas LFB, é possível uma operação sub-estequiométrica no primeiro estágio (região do leito), o que permite que a temperatura do leito seja controlada na gama de 650 a 850°C (van Loo & Koppejan, 2008).

O rácio de combustível, a razão entre o teor de carbono fixo e o teor de matéria volátil do combustível, é um importante parâmetro que afeta a eficiência de combustão. O baixo rácio de combustível é frequentemente responsável por baixas eficiências de combustão em fornalhas LFB. A alimentação sob o leito é mais eficaz para elevados rácios de alimentação de combustível (van Loo & Koppejan, 2008; Basu, 2006).

Para além disto, a eficiência de combustão de leito fluidizado borbulhante é também afetada severamente pelos parâmetros de configuração da fornalha/caldeira. Por exemplo, a altura do *freeboard* aumenta a eficiência de combustão devido ao aumento do tempo de residência dos gases e partículas na zona de elevadas temperaturas (Basu, 2006).

As caldeiras LFB apresentam flexibilidade quanto ao tamanho das partículas e ao teor de humidade de biomassa, devido à boa mistura conseguida. Para além disso,

também é possível usar misturas de vários tipos de biomassa ou co-combustão com outros combustíveis (van Loo & Koppejan, 2008). No entanto, é necessário a existência de um sistema apropriado de pré-tratamento de combustível para produzir partículas com tamanho adequado à aplicação pretendida (Basu, 2006). Geralmente, é recomendado um tamanho de partículas de combustível inferior a 80 μm (van Loo & Koppejan, 2008).

Estes sistemas de LFB apresentam um inconveniente relacionado com o facto de o tempo de arranque da instalação ser relativamente longo, aproximadamente 8 a 15 horas, para o qual são utilizados queimadores de óleo ou gás (van Loo & Koppejan, 2008).

Para além disto, estas fornalhas/caldeiras apresentam uma desvantagem relativa às elevadas cargas de partículas arrastadas juntamente com o gás de combustão, pelo que torna necessário a existência de sistemas de separação gás-sólido eficientes (p.e., precipitadores eletrostáticos e filtro de mangas) e sistemas de limpeza da caldeira (existência de sopragens). Apesar disto, o material de leito também é perdido com a cinza, tornando necessário repor periodicamente material do leito (areia) no reator. No entanto, parte do material pode ser recuperado através de um classificador de ar e retornar ao leito, reduzindo o seu consumo (Khan *et al*, 2009; van Loo & Koppejan, 2008).

Capítulo 3

3. Controlo de NO_x em combustão de leito fluidizado borbulhante

Durante o processo de combustão de biomassa, para além do CO₂ e H₂O, as emissões de gases também podem incluir alguns poluentes associados à combustão incompleta, como o CO, hidrocarbonetos e partículas de carbono ou outros produtos associados às condições de operação e às propriedades da biomassa, como cinzas, N₂O, SO₂, NO e NO₂ (normalmente referidos como NO_x). As cinzas geradas durante a combustão de leito fluidizado também são compostas por partículas do leito de areia e também por material inorgânico presente na biomassa. Quando a combustão é incompleta, as cinzas também podem conter material orgânico não queimado (Costa *et al*, 2018).

No entanto, como o presente trabalho incide sobre o controlo de emissão de NO_x, será analisado este composto em particular. De seguida, descrever-se-á como este composto se forma durante o processo de combustão. Será também realizado o enquadramento legal e apresentadas as medidas ao nível do combustível, de controlo da combustão e pós-combustão aplicadas em tecnologias de LFB.

3.1. Formação de NO_x

A emissão de NO_x apresenta impactos significativos no ambiente, como chuva ácida, formação do smog fotoquímico e depleção de ozono estratosférico (Houshfar *et al*, 2012) e, consequentemente, efeitos na saúde humana, como problemas respiratórios (WHO, 2006).

Os óxidos de azoto emitidos durante o processo de combustão são constituídos maioritariamente por NO (mais de 90%) e o restante é NO₂. No entanto, na atmosfera, o NO é convertido em NO₂, fazendo com que os regulamentos de proteção ambiental mencionem todos os óxidos de nitrogénio sob a forma de NO₂. Para além destes compostos, o óxido nitroso (N₂O) também é um composto importante, devido ao efeito de estufa e à sua estabilidade a longo prazo, sendo, no entanto, a sua quantidade emitida significativamente menor do que os dois anteriores. O seu nível de emissão não está sujeito a regulamentos (Mladenović *et al*, 2016).

Visto que a formação de NO é mais expressiva no que diz respeito aos óxidos de azoto (NO_x), interessa perceber os mecanismos de formação deste composto durante a combustão. A sua formação em sistemas de combustão envolve três mecanismos principais (Abuelnuor *et al*, 2014; EPA, 1999; European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018; van Loo & Koppejan, 2008), sendo que a importância relativa de cada um deles está dependente das condições operatórias:

- 1) **Thermal-NO**, no qual requer temperaturas suficientemente altas (superior a 1300 °C) para que ocorra a oxidação do azoto molecular (N₂) na presença de O₂, baseado no mecanismo *Zeldovich* – reações (ii) a (iv);



A elevada energia de ativação da reação (i), ou seja, energia necessária para quebrar a ligação covalente tripla do N₂, limita este mecanismo (Glarborg *et al*, 2003).

- 2) **Prompt-NO**, resultante de reações rápidas dentro da zona da chama envolvendo N₂ e radicais de hidrocarbonetos ligados ao combustível, formando HCN como o reagente intermediário mais importante, reação (v), em condições de mistura ricas em combustível, ou seja, baixo rácio ar/combustível;



O composto Ciano (HCN) resultante da reação (v) potencia a formação de NO.

- 3) **Fuel-NO**, formado a partir da oxidação do azoto presente no combustível;

Segundo Obernberger *et al* (2006) e van Loo & Koppejan (2008), a formação de NO através do mecanismo *prompt-NO* não é considerado significativamente importante em sistemas de combustão de biomassa, em contraste com aplicações de combustíveis fósseis. Isto, deve-se ao facto de a taxa de oxidação do biocombustível ser muito elevada e, por isso, apresenta uma concentração de radicais de hidrocarbonetos bastante reduzida. Este mecanismo também está dependente de elevadas temperaturas.

Para além disto, a formação de NO através do mecanismo *thermal-NO* é também bastante reduzida em fornalhas industriais de leito fluidizado borbulhante, uma vez que, por norma, não atingem temperaturas muito elevadas (apresentam temperaturas inferiores a 900°C).

Assim, o principal percussor da formação de NO, em combustão de biomassa em LFB é o *fuel-NO* (European Commission, 2016).

De acordo com Obernberger *et al* (2006), a formação de NO_x a partir de N ligado ao combustível ocorre por duas vias diferentes (Figura 3.1): através da oxidação em fase gasosa das espécies que contêm azoto libertadas com os voláteis (via predominante, 66-75%) e através da oxidação catalisada heterogeneamente do azoto retido no carbonizado (<25%).

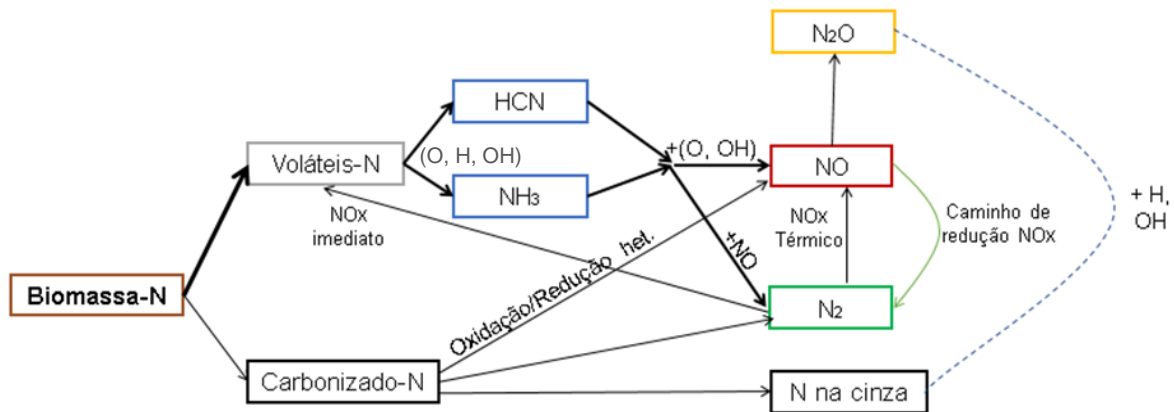
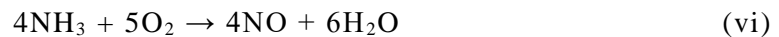
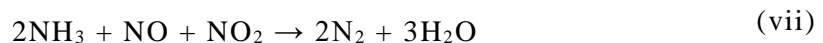


Figura 3.1. Diagrama simplificado da conversão do azoto presente no combustível durante a combustão de biomassa (Adaptado de Houshfar *et al*, 2012; Khan *et al*, 2009).

As espécies voláteis dominantes que contêm azoto são NH₃ e HCN (componentes intermediários) e as suas concentrações dependem da fase da desvolatilização e da temperatura de combustão (Oberberger *et al*, 2006). Se existir O₂ suficiente disponível, tanto o NH₃ como HCN podem ser oxidados para NO durante a combustão subsequente (reação vi):



No entanto, em condições ricas em combustível, os dois precursores, especialmente o NH₃, também podem servir como agentes redutores do NO, formando N₂, tendo por base a seguinte reação (reação vii):



Ao otimizar a proporção primária de ar, temperatura e tempo de residência, pode-se conseguir uma conversão máxima de NH₃ e HCN para N₂. Normalmente, este processo é utilizado como medida primária de redução de NO_x (van Loo & Koppejan, 2008), que será abordada na secção 3.3.

Assim, NH₃ é tanto uma fonte como um agente redutor de NO, estando dependente das circunstâncias prevaletentes (Mladenović *et al*, 2018; Werther *et al*, 2000).

Para além dos voláteis, o carbonizado (ou *char*) fornece uma superfície catalítica para a formação de NO e redução do NO a N₂ na fase gasosa através do CO e, de forma semelhante, a cinza, especialmente na presença de CaO, MgO e Fe₂O₃, pode catalisar a redução de NO e NO₂. O efeito catalítico do carbonizado de biomassa na redução de NO_x é menos pronunciado em comparação com o carbonizado do carvão, porque o carbonizado da biomassa tem maior reatividade de oxidação resultante de altos níveis de conteúdo de oxigénio, presença de elementos alcalinos e alcalinoterrosos (cataliticamente ativos) na sua matriz e uma maior área de superfície nos combustíveis

de biomassa, apesar de poder ser uma razão válida para as unidades de co-combustão (Blasi *et al*, 1999; Yin *et al*, 2008).

De acordo com Houshfar *et al* (2012) e van Loo & Koppejan (2008), as emissões de NOx associadas ao combustível aumentam com o aumento do teor de azoto presente no combustível, com o rácio de excesso de ar e com a temperatura de combustão, até um ponto em que todos os intermediários foram convertidos em NOx, N₂O ou N₂. Contudo, a fração de azoto no combustível convertida em NOx diminui com o aumento do teor de azoto no combustível (Figura 3.2). Por exemplo, para um combustível com um teor de azoto de 0,5% é provável que exista uma conversão de N em NOx de 0,17, mas se tiver um teor de 1% é espectável uma conversão aproximadamente de 0,12 N-NOx.

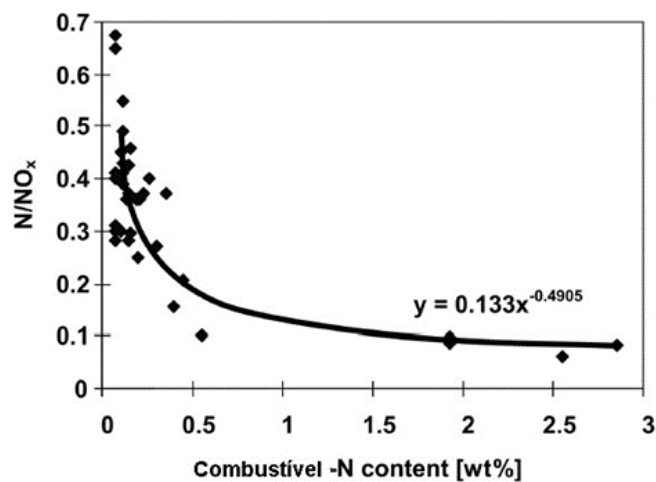


Figura 3.2. Fração de N do combustível convertido em NOx, tendo em consideração vários combustíveis de madeira em várias aplicações de combustão, em função do teor de N-combustível (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008).

Com base num estudo realizado por Tarelho *et al* (2011), em uma tecnologia de LFB à escala piloto, cuja, apresenta uma altura de 3 m, o perfil longitudinal da concentração de NO aumenta de dentro do leito para a região *splash*, onde atinge o maior valor e diminui no *freeboard* (Figura 3.3). Este comportamento mostra a relevância da região *splash* na formação do NO, durante a combustão da biomassa, e pode estar relacionada com o facto de que a maioria das espécies de azoto presentes no biocombustível serem libertadas juntamente com os voláteis na superfície do leito (onde o biocombustível é alimentado) e serem oxidados na região *splash* e no *freeboard*.

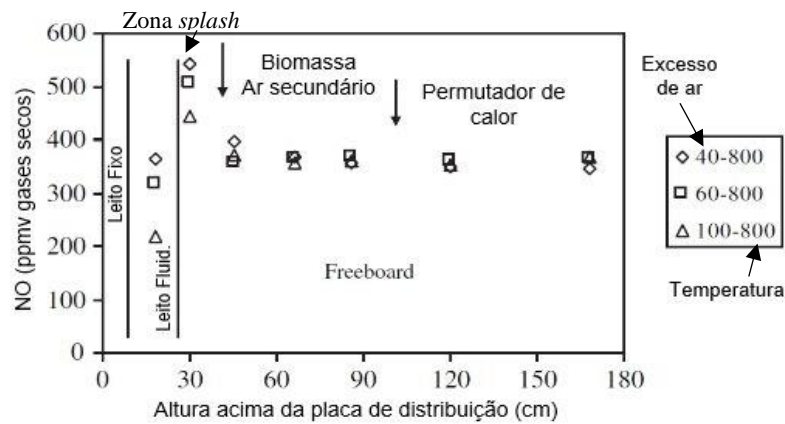


Figura 3.3. Perfil longitudinal da concentração de NO em uma tecnologia LFB à escala piloto, durante a combustão de biomassa (Adaptado de Tarelho *et al*, 2011).

Outro facto interessante concluído por Chyang *et al* (2007), Kuprianov *et al* (2006) e Tarelho *et al* (2011) é que, a concentração de NO no gás de combustão aumenta com o aumento da concentração de O₂ nos gases de combustão, ou seja, com o aumento do excesso de ar global a uma temperatura de combustão de 750°C e de 800°C (Figura 3.4).

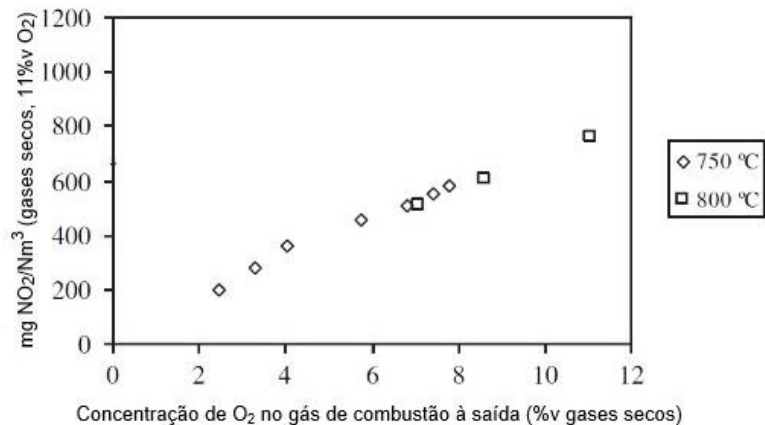


Figura 3.4. Concentração de NO (expresso como NO₂, corrigida para 11% v O₂ e gases secos) nos gases de combustão à saída durante a combustão de biomassa, em uma tecnologia LFB à escala piloto (Adaptado de Tarelho *et al*, 2011).

Contudo, segundo vários autores, é difícil reduzir CO e NO_x simultaneamente, pois ao diminuir um, poderá resultar no aumento de outro (Duan *et al*, 2014; Eskilsson *et al*, 2004; Khodaei *et al*, 2017; Mladenović *et al*, 2016).

O CO é o intermediário importante durante a combustão do biocombustível, onde é oxidado a CO₂ se existir oxigénio disponível, portanto, o CO é considerado um bom indicador da qualidade da combustão.

Segundo van Loo & Koppejan (2008), a taxa à qual o CO é oxidado a CO₂ depende, fortemente, da temperatura. Quanto maior a temperatura durante o processo de combustão, menor a concentração do CO nos gases de combustão. No entanto, razões de excesso de O₂ muito elevadas (mistura pobre em combustível), resulta numa diminuição da temperatura de combustão, e, por outro lado, razões de excesso de O₂ baixas (misturas ricas em combustível), resultam em condições de mistura inadequadas (Figura 3.5). Além disso, é importante existir um tempo de residência suficiente para atingir baixas emissões de CO, sobretudo porque o CO é, comumente, um intermediário cuja formação acontece posteriormente à formação dos hidrocarbonetos.

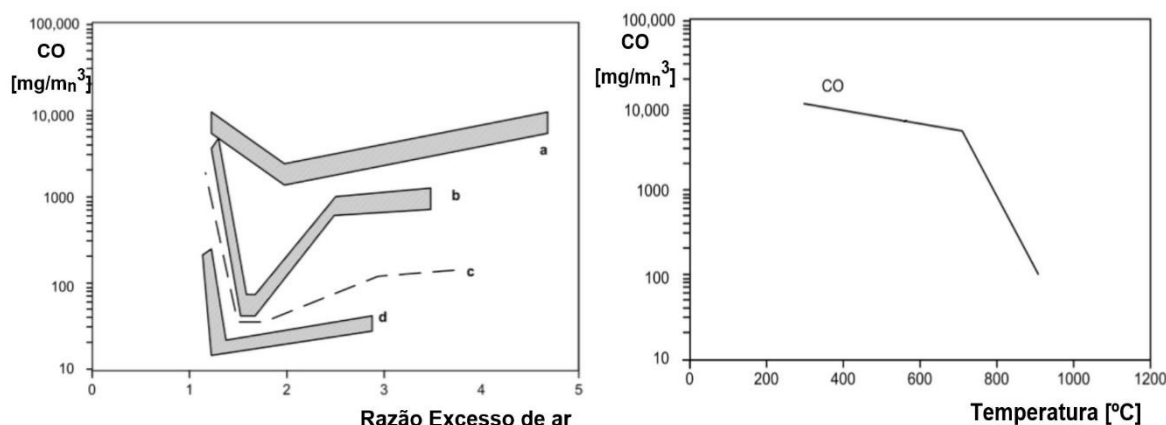


Figura 3.5. Influência da razão de excesso de ar e da temperatura na formação de CO [mgCO·Nm⁻³] em processos de combustão, a) Caldeira simples com carga manual; b) Pequena caldeira a toros de madeira; c) e d) Fornalha automática (Adaptado de van Loo & Koppejan, 2008)

Portanto, quando se aplica medidas de controlo de NOx é necessário monitorizar também as emissões de CO.

3.2. Enquadramento legal

Em conformidade com o Decreto-Lei n.º 127/2013, de 30 de agosto, no qual transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva 2010/75/EU, de 24 de novembro, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição – reformulação), os valores limite de emissão (VLE) de NOx associados a instalações de combustão de biomassa com uma potência térmica nominal total igual ou superior a 50 MW_{th} não deverão exceder os valores de emissão associados às melhores técnicas disponíveis (VEA-MTD) e deve-se ter como referência o VEA-MTD anual de CO. Estes valores são referidos num documento de referência relativo às grandes instalações de combustão (BREF), publicado em 2016 (ver Tabela 3.1).

Tabela 3.1. VEA – MTD, relativo a instalações de combustão de biomassa com uma potência térmica entre 50-100MW_{th} (European Commission, 2016).

Potência térmica 50-100 MW _{th}	VEA – MTD	
	Média diária	Média anual
mg NO ₂ ·Nm ⁻³	275	225
mg CO·Nm ⁻³	-	250 (como indicativo)

Após a publicação das conclusões das MTD, as licenças ambientais das instalações supracitadas devem ser atualizadas num prazo máximo de 4 anos.

De modo a cumprir estes requisitos legais, surge a necessidade de implementar medidas para controlar a formação e emissão de NO_x. Estas medidas são apresentadas detalhadamente na próxima secção.

3.3. Medidas de redução das emissões de NO_x

Para qualquer sistema de combustão de biomassa, a redução das emissões, para além da melhoria da sua eficiência, é um objetivo importante. Consequentemente, o controle de emissões de NO_x está a tornar-se um desafio técnico cada vez mais exigente, à medida que se impõe regulamentos mais restritos relativos ao valor limite de emissão (VLE) (Mladenović *et al*, 2018).

Desta forma, segundo Mladenović *et al* (2018), as tecnologias de controle do NO_x podem ser classificadas em:

- 1) Ao nível do combustível, o qual envolve o uso de biomassa com baixo teor de azoto ou biomassa com redução do teor total de N;
- 2) Controle de combustão ou medidas primárias, tendo por base a modificação das características de projeto e/ou de operação da unidade de combustão;
- 3) Técnicas de pós-combustão ou medidas secundárias, durante o tratamento de gases de combustão (TGC), após o processo de combustão.

3.3.1. *Medidas ao nível do combustível*

Uma vez que a composição química de um combustível tem influência direta sobre as emissões de NO_x resultantes da sua combustão, quando se seleciona o combustível, neste caso a biomassa, é necessário ter em consideração a sua composição, principalmente ao nível do seu conteúdo de azoto. Assim, as medidas de pré-combustão referem-se a algumas soluções acessíveis, como uma escolha informada da biomassa ou pré-tratamento com o objetivo de minimizar os compostos de azoto. A escolha informada pode estar relacionada com o conhecimento sobre a utilização de

fertilizantes, o tempo de armazenamento e o tempo de colheita. O envelhecimento natural diminui o teor de N, uma vez que este componente é remobilizado para as raízes ou rizomas da planta (Mladenović *et al*, 2018).

As medidas ao nível do combustível também podem corresponder a uma modificação da composição do combustível pelo uso de aditivos (Sommersacher *et al*, 2013), mistura de combustível de biomassa (Zeng *et al*, 2018) ou co-combustão de biomassa com combustíveis fósseis (Saikaew *et al*, 2012).

3.3.2. Medidas de controlo de combustão e pós-combustão

As medidas primárias e secundárias (Figura 3.6) são geralmente utilizadas para prevenir e/ou reduzir as emissões de NO_x. As técnicas primárias permitem o controlo da formação e/ou redução na câmara de combustão e as técnicas secundárias são técnicas após a câmara de combustão que têm como objetivo a redução das emissões deste composto.

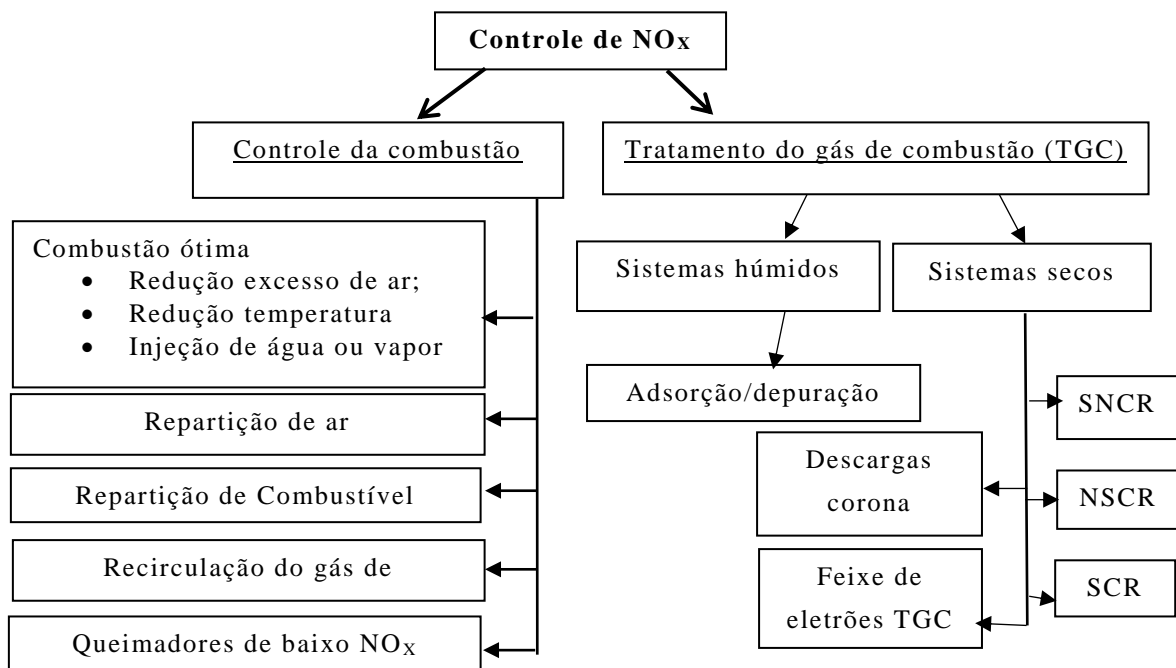


Figura 3.6. Técnicas de controlo de NO_x (Adaptado de Mladenović *et al*, 2018).

3.3.2.1. Medidas primárias

Como já foi referido na secção 3.1, o NO_x formado durante a combustão de biomassa é essencialmente NO e NO₂, em que NO é o que representa maior proporção. Esta proporção pode ser menor com a aplicação de técnicas primárias. Juntamente com a aplicação destas técnicas, são normalmente utilizados sistemas de controlo de

combustão, que ajudam a ter uma percepção sobre os efeitos das diferentes técnicas em uso e sobre a verificação da redução dos níveis de NO_x formados durante a combustão.

Estas técnicas combinam, frequentemente, várias medidas que dependem de qualquer uma das seguintes estratégias (Mladenović *et al*, 2018):

- a) Redução das temperaturas máximas na zona de combustão;
- b) Redução do tempo de residência do gás na zona de alta temperatura;
- c) Redução das concentrações de oxigénio na zona de combustão;
- d) Melhoramento das condições de mistura.

Estas estratégias podem ser conseguidas através de modificações no processo ou através de modificações das condições de operação em fornalhas existentes sem o uso de equipamentos adicionais de redução da poluição de gases de combustão (Mladenović *et al*, 2018).

Segundo Mladenović *et al* (2018) e Skalska *et al* (2010), as modificações do processo podem incluir a aplicação de:

- Injeção de água ou vapor;
- Queimador de baixo NO_x;
- Repartição do ar de combustão;
- Recirculação de gás de combustão;
- Redução do pré-aquecimento de ar;
- Repartição do combustível ou *reburning*;
- Redução do excesso de ar ou excesso de oxigénio presente para a combustão.

O método de controle de combustão utilizado depende do tipo de caldeira e da tecnologia de combustão de biomassa aplicada. No caso de uma caldeira de combustão de leito fluidizado borbulhante as estratégias (a) e (b), em princípio, não se aplicam, uma vez que as temperaturas deste sistema são geralmente baixas. No entanto, deve existir sempre um controlo da temperatura.

Uma forma de limitar a formação de NO_x é através da injeção de diluentes. Para este propósito, podem ser utilizados, água, vapor ou gás de combustão. A injeção de água ou vapor devem ser colocados próximos da chama do queimador, reduzindo, desta forma, o teor de oxigénio e a temperatura da chama, reduzindo assim a formação de *thermal-NO* (Skalska *et al*, 2010). Esta medida não é muito relevante em caldeiras LFB (Mladenović *et al*, 2018).

Os queimadores de baixo NO_x (QBN) baseiam-se nos princípios de redução das temperaturas máximas da chama. Os QBNs modificam os meios de introdução de ar e combustível, permitindo reduzir a disponibilidade de oxigénio e reduzir a temperatura máxima da chama, retardando, assim, a conversão do azoto ligado ao combustível para NO_x e a formação de *thermal-NO* (European Commission, 2016; Gomez-Garcia *et al*,

2005). Sob condições otimizadas e bem ajustadas, pode existir reduções de 40% ou mais de NO_x. No entanto, este procedimento pode causar um aumento do conteúdo de carbono nas cinzas e um aumento da formação de CO (Gomez-Garcia *et al*, 2005).

De acordo com alguns princípios de redução de NO_x através de QBN, foram desenvolvidos queimadores de ar repartido, queimadores de recirculação de gás de combustão e queimadores de combustível repartido (European Commission, 2016).

A recirculação do gás de combustão (FGR) para a câmara de combustão tem como objetivo substituir parte do ar de combustão fresco, arrefecendo a temperatura da chama e limitando o teor de O₂, para que não ocorra a oxidação de azoto, limitando, assim, a formação do NO_x. Parte do gás de combustão (20-30% a temperaturas com cerca de 350°C a 400°C) é retirado do fluxo principal do gás de combustão a jusante do pré-aquecedor do ar, geralmente antes de quaisquer partículas serem removidas e, posteriormente, é reintroduzido na caldeira. O gás de combustão recirculado pode ser misturado com o ar de combustão a montante do queimador ou com o ar repartido (European Commission, 2016).

A injeção de ar por estágios baseia-se na criação de pelo menos duas zonas de combustão divididas: uma zona de combustão primária com falta de oxigénio e uma zona de combustão secundária com excesso de oxigénio para garantir a reação completa. A repartição do ar reduz a quantidade de oxigénio disponível na zona de combustão primária, pois só uma parte do ar de combustão (ar primário) é fornecido a esta zona. O ar primário representa normalmente cerca de 40 a 60% do fluxo de ar total para caldeiras de biomassa. Assim, as condições sub-estéquiométricas na zona primária inibem a conversão do azoto ligado ao combustível em NO_x. Na zona secundária, 40 a 60% do ar de combustão é injetado acima da zona de combustão, onde a combustão é completada com o aumento do volume da chama. Contudo, existem várias opções para a realização da repartição do ar. Para a combustão de leito fluidizado borbulhante, a combustão começa em condições sub-estequiométricas, o restante ar é adicionado mais tarde, em estágios, para finalmente atingir as condições sobre-estequiométricas e completar a combustão. Esta é uma maneira menos dispendiosa de diminuir as emissões de NO_x e, muitas vezes, é aplicada com outras medidas primárias, como os queimadores de baixo NO_x (European Commission, 2016).

Segundo alguns autores, utilizando a repartição do ar com um controlo preciso do tempo de residência e do excesso de ar primário, poderá existir uma redução de 50 a 80% das emissões de NO_x (Khodaei *et al*, 2017; Nussbaumer, 2003).

A repartição do combustível ou *reburning* baseia-se na criação de diferentes zonas de combustão na câmara de combustão com diferentes níveis de injeção de combustível e ar, com o objetivo de reduzir o NO_x já formado, transformando-o novamente em N₂. A combustão pode ser dividida em três zonas: uma zona de combustão primária, uma

segunda zona de combustão (frequentemente chamada de zona *reburning*) e uma terceira zona de combustão.

Na zona de combustão primária, 80 a 85% do combustível é queimado numa atmosfera oxidante ou ligeiramente redutiva. Esta zona evita a transferência de excesso de oxigénio para a zona seguinte que, de outro modo, poderia resultar na formação de NO_x . Na zona *reburning*, o combustível secundário (pode ser um combustível diferente, como por exemplo o gás natural) é injetado numa atmosfera redutora, sendo produzidos radicais hidrocarbonetos, que irão reagir com o NO_x já formado na zona primária, formando N_2 (European Commission, 2016; Javed *et al*, 2007). Na terceira zona de combustão, a combustão é finalmente completada através da adição de ar final. De forma geral, a taxa de eficiência desta medida depende de vários parâmetros, como a temperatura, o tempo de residência (um tempo apropriado situa-se normalmente entre 0,4 e 1,5 segundos), a taxa de aeração na zona de *reburning* (a estequiometria deve estar no intervalo 0,7 a 0,9), o tipo de combustível, a qualidade da mistura do combustível adicional e do gás gerado pela zona de combustão primária e o excesso de ar na zona de combustão primária (a estequiometria deve ser aproximadamente 1,1) (European Commission, 2016).

A redução do excesso de ar é uma medida operacional simples, fácil de implementar e uma forma económica de diminuir as emissões de NO_x . Consiste na redução da quantidade de oxigénio disponível na zona de combustão, tendo em consideração a quantidade necessária para a combustão completa e minimizando, assim, a formação de NO_x . As novas instalações apresentam equipamentos extensivos de medição e controlo que permitem o ótimo ajuste do fornecimento de ar de combustão. A taxa geral de redução é de 10 a 44% (European Commission, 2016).

3.3.2.2. Medidas secundárias

Se as medidas primárias não forem eficientes de modo a se cumprirem os VEA-MTD que irão entrar em vigor, devem ser implementadas medidas secundárias.

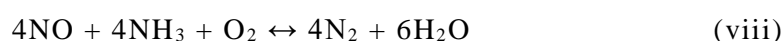
Ao nível do tratamento dos gases de combustão, existem várias técnicas disponíveis de adsorção seca, como a redução catalítica seletiva (SCR) e a redução não catalítica seletiva (SNCR).

O princípio básico destes métodos consiste no uso de um agente redutor para conversão de NO_x presente nos gases de combustão em N_2 e vapor de água. A principal diferença entre SCR e SNCR é que SCR utiliza um catalisador à base de metal com locais ativados de modo a aumentar a taxa de reação de redução, enquanto que o SNCR não utiliza um catalisador (European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018).

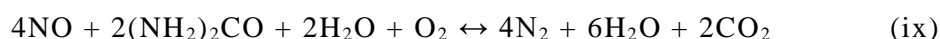
Método SCR

Segundo Mladenović *et al* (2018), o SCR é o método mais avançado e eficaz para reduzir as emissões de NOx (podendo fazê-lo de 60 a 90%). Esta técnica baseia-se na redução de NOx em N₂ dentro de um leito catalítico por reação com um agente redutor (normalmente amónia ou ureia) a uma temperatura situada geralmente entre 300 e os 450°C, podendo, por vezes, ocorrer entre uma faixa mais ampla de 170 a 510°C, dependendo do tipo ou configuração do catalisador em uso (European Commission, 2016; Garcia *et al*, 2005).

Se for utilizado amónia como agente redutor, a reação predominante é a seguinte (reação viii) (European Commission, 2016; Skalska *et al*, 2010):



Se for utilizada a ureia como agente redutor, a reação predominante é a apresentada de seguida (reação ix) (European Commission, 2016; Skalska *et al*, 2010):



Quando é utilizado amónia, geralmente é armazenada em tanques como uma solução aquosa ou num estado liquefeito a uma pressão maior que a sua pressão de vapor (cerca de 17 bar) à temperatura máxima (European Commission, 2016). A amónia no estado aquoso, quando injetada no sistema rapidamente se transforma em gás, mistura-se com NOx na forma gasosa e reage no catalisador (Figura 3.7) (Mladenović *et al*, 2018).

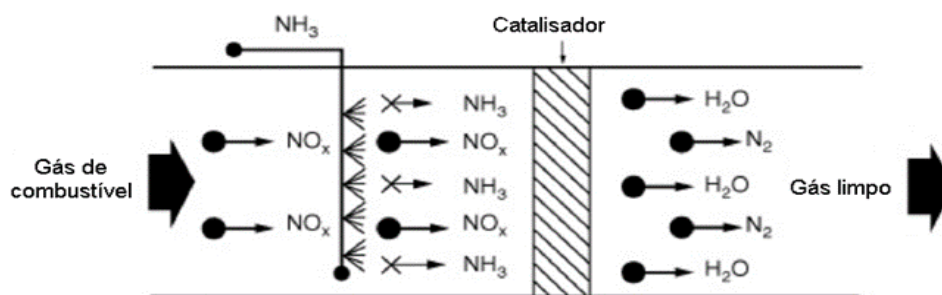


Figura 3.7. Redução seletiva catalítica com amónia como agente redutor (Adaptado de Mladenović *et al*, 2018).

Já o uso de amónia liquefeita requer previamente a evaporação para amónia gasosa, através de um evaporador aquecido eletricamente por vapor ou por água quente e, posteriormente, é diluída com ar antes da mistura ser injetada nos gases de exaustão. A injeção ocorre através de um sistema de injetores de modo a se conseguir uma mistura homogénea deste agente com o gás de combustão. Para além disto, pode ser colocado um misturador estático no canal de gases de exaustão a fim de melhorar ainda mais a mistura. Uma mistura homogénea entre NH₃ e NO_x no gás de combustão

proporciona alta eficiência de remoção de NO_x e minimiza o deslizamento de NH_3 (designado de *slip-NH₃*) (European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018).

No caso da ureia, esta é operada na forma de grânulos de cristais brancos que são dissolvidos em água antes de serem injetados (European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018). Geralmente utiliza-se em algumas aplicações de menor dimensão ($< 50 \text{ MW}_{\text{th}}$) (European Commission, 2016).

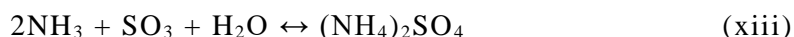
Quando se seleciona o agente redutor, é necessário ter em consideração diversos fatores, como o custo de investimento e de operação, as condições de segurança e as suas propriedades.

Segundo o European Commission (2016), existe um maior número de instalações que utilizam amónia liquefeita do que outros agentes, isto deve-se ao facto de o custo por kg de amónia ser menor, permitindo, assim, custos operacionais mais baixos. Para além disso, os custos de investimento para armazenamento de amónia e as medidas de segurança também são menores. No entanto, as suas propriedades tornam o tratamento mais difícil em comparação com a solução de amónia aquosa relativamente inerte. Segundo Mladenović *et al* (2018), a solução de amónia aquosa é preferível para SCR.

Nestes sistemas, independentemente do agente redutor utilizado, não existe a formação de um resíduo líquido ou a recolha de um subproduto. Todos os reagentes deixam o sistema sob a forma de gases, idealmente uma mistura de N_2 e vapor de água, H_2O (ver Figura 3.7) (Mladenović *et al*, 2018).

O grau de remoção de NO_x , associado às reações de conversão completa para N_2 e vapor de água, está dependente da seletividade do catalisador utilizado e da quantidade de NH_3 adicionada à reação. Normalmente utiliza-se altas proporções de NH_3 para NO_x , mas é necessário ter em consideração que elevadas proporções de NH_3 podem levar a aumentos significativos de *slip-NH₃* no gás de combustão limpo. No caso dos combustíveis conterem enxofre, o SO_2 produzido durante a combustão oxida para SO_3 (reação x) sobre o catalisador, que poderá reagir novamente com a água presente nos gases de combustão e com o NH_3 que não reagiu com o NO_x e formar ácido sulfúrico altamente reativo (H_2SO_4) e sulfatos de amónia (NH_4SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (reação xi, xii, xiii), levando à corrosão, à incrustação e a quedas de pressão, especialmente se a temperatura for inferior a 300°C (Mladenović *et al*, 2018; European Commission, 2016).





Relativamente ao catalisador, este pode compreender uma fase de componente única, multicompetente ou fase ativa com a estrutura de suporte, que proporciona estabilidade térmica ou aumenta a área de superfície. A maioria dos catalisadores SCR são compostos por metais ativos ou cerâmicos com uma estrutura altamente porosa. A reação de redução ocorre dentro dos poros do catalisador, denominados de locais ativados. Após a reação de redução, o local reativa via reidratação ou oxidação. No entanto, ao longo do tempo a atividade do catalisador diminui, requerendo a sua substituição.

Dependendo dos parâmetros do processo, principalmente as temperaturas operacionais, a eficiência de remoção de NO_x pretendida e regeneração do catalisador, podem ser utilizados diferentes materiais (Mladenović *et al*, 2018).

Segundo Argyle e Bartholomew (2015), o catalisador industrial mais comum e comercializado com sucesso para remoção de NO_x é o V₂O₅, suportado em TiO₂ e promovido pela adição de WO₃ ou MoO₃. O TiO₂ é considerado o melhor suporte para catalisadores SCR por dois motivos: possui alta atividade e é resistente à intoxicação por SO₂, prolongando assim a vida útil do catalisador.

Para além disto, os catalisadores podem apresentar diferentes formas geométricas, como em forma de favo de mel ou *honeycomb*, de placas ou ondulado (European Commission, 2016) (Figura 3.8).

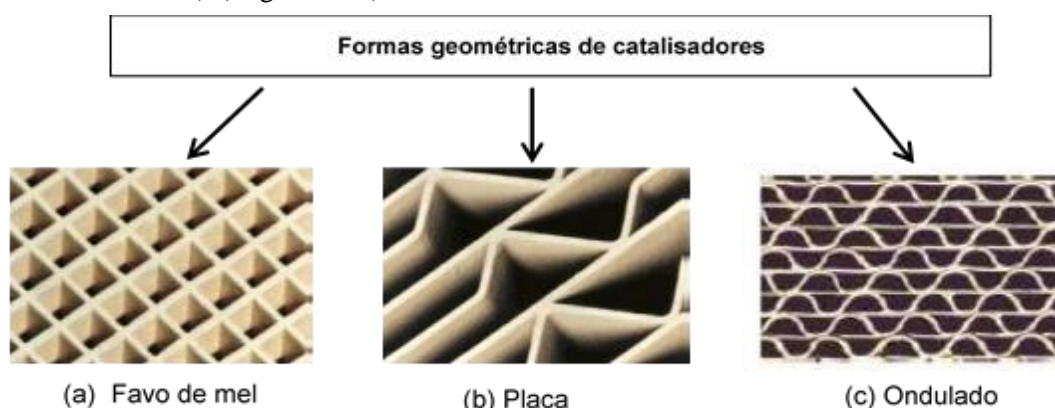


Figura 3.8. Diferentes formas de catalisadores (Adaptado de European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018).

Os catalisadores do tipo placa possuem maior resistência à erosão e deposição de partículas de poeira quando comparados com os do tipo favo de mel. Estes são comumente usados para instalações “*high dust*” (descrito de seguida), sendo preferíveis para as instalações de combustão de biomassa, devido ao maior volume de gases de combustão gerado quando comparado com a combustão de combustíveis fósseis (Mladenović *et al*, 2018).

Para além disto, os catalisadores são fabricados numa série de diferentes diâmetros de canal, e, de modo a se escolher o diâmetro correto, será necessário efetuar um estudo relativo ao teor de partículas presentes nos gases de combustão e relativo às suas características e verificar também a queda de pressão admissível no reator SCR. Para garantir o melhor desempenho, a deposição de partículas deve ser minimizada e a queda de pressão deve-se manter baixa. Outra característica que se deve selecionar aquando da escolha do catalisador é o volume requerido por este catalisador. O volume requerido depende das características dos catalisadores (incluindo as suas características de atividade) e as condições de operação (como volume de gases de combustão, redução de NOx necessário, composição do gás, temperatura dos gases de combustão e a presença de compostos que poderão desativar parcialmente ou totalmente os catalisadores). Os elementos individuais do catalisador são embalados em conjunto, num módulo (Figura 3.9), formando, assim, camadas de catalisador no reator SCR (European Commission, 2016).

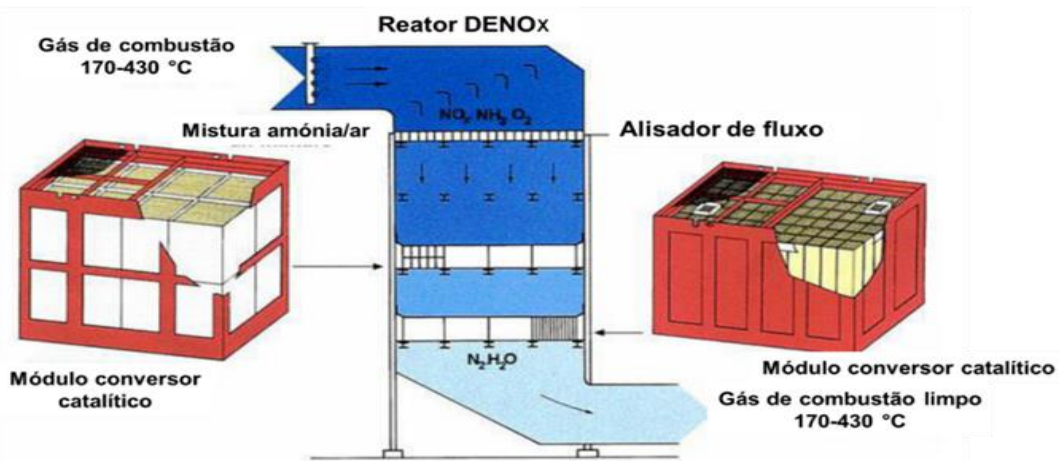


Figura 3.9. Configuração do reator catalítico (Adaptado de European Commission, 2016).

Relativamente à integração do SCR na corrente de limpeza dos gases de combustão, existem três possíveis configurações básicas: “*high dust*”, “*low dust*” e “*tail end*” (Figura 3.10).

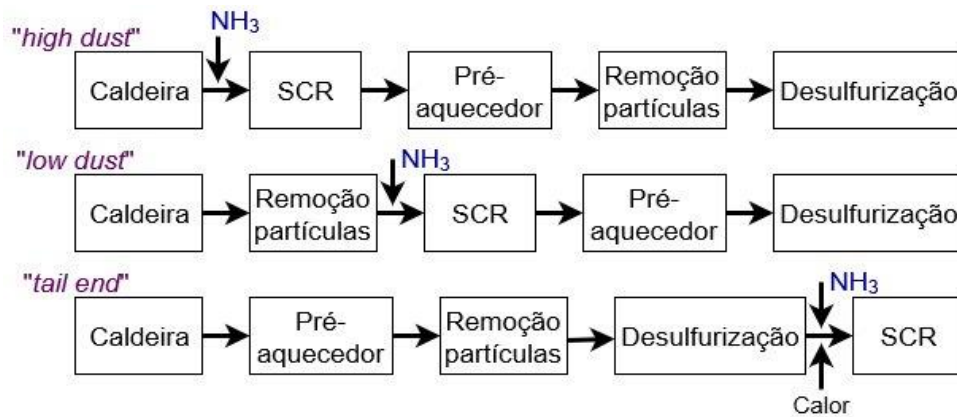


Figura 3.10. Configurações possíveis de integração do SCR na corrente de limpeza dos gases de combustão (Adaptado de Mladenović *et al.*, 2018).

Na configuração “*high dust*”, o reator encontra-se instalado a montante de todos os sistemas de tratamento de gases de combustão, pelo que a sua adaptação implica espaço adicional perto da caldeira (European Commission, 2016, Radojevic, 1998).

Nesta configuração, a temperatura dos gases de combustão situa-se na gama de temperatura ideal para ocorrer as reações de redução de NO_x, usando catalisadores de óxido metálico e evitando o reaquecimento do gás de combustão (European Commission, 2016; Sorrels *et al.*, 2016a). No entanto, esta localização apresenta problemas inerentes, como a desativação acelerada (através da exposição a altas concentrações de pequenas partículas e SO₂), resultando, conseqüentemente, numa menor eficiência de redução de NO_x e em dificuldades de instalação (European Commission, 2016 e Mladenović *et al.*, 2018). A temperatura ideal do gás de combustão acontece, por vezes, no centro de um economizador ou aquecedor de ar existente, resultando em consideráveis modificações estruturais, como, por exemplo, novas condutas e a necessidade de atualizar os ventiladores induzidos. Devido às possíveis modificações, um SCR convencional pode não ser rentável para se adaptar a unidades menores (Mladenović *et al.*, 2018).

Na parte inferior deste sistema existe também um funil de recolha das cinzas e partículas separadas da corrente de gases de combustão (Sorrels *et al.*, 2016a).

Já a configuração “*low dust*” situa-se a jusante do precipitador eletrostático (PE) e a montante de outros sistemas de tratamento de gases de combustão (Radojevic, 1998). A existência de um PE a montante desta configuração permite desprezar algumas desvantagens apresentadas na configuração anterior, associado à redução da tensão mecânica sob o catalisador e à deposição de partículas, existindo um aumento da vida útil do catalisador (European Commission, 2016; Sorrels *et al.*, 2016a). Além disso, menos partículas significam também menor volume de catalisador e também a não necessidade de funil de cinzas, traduz-se em menores custos de SCR em

comparação com o “*high dust*”. A desvantagem associada a esta configuração é a queda de temperatura do gás de combustão à medida que flui através do PE. No entanto, segundo Sorrels *et al* (2016a), normalmente, as temperaturas dos gases de combustão não diminuem até ao ponto em que o reaquecimento é necessário. No entanto, caso seja necessário, existe a possibilidade de se efetuar um *bypass* do economizador, para manter a temperatura dos gases de combustão na faixa ideal, essencialmente quando a caldeira estiver a operar com uma carga menor (Mladenović *et al*, 2018). Apesar disto, a temperatura deve ser um parâmetro a controlar de modo a certificar que esta se encontra dentro da faixa ideal, tendo em consideração o tipo de catalisador em uso.

Na configuração “*tail end*”, o reator situa-se a jusante de todos os equipamentos de controle de poluição do ar instalados numa unidade, onde o gás de combustão é relativamente limpo, evitando os problemas mencionados na configuração “*high dust*” (Mladenović *et al*, 2018; Radojevic, 1998; Sorrels *et al*, 2016a). Existirá uma redução da exposição do catalisador à corrosão e à desativação proporcionando uma vida útil e mais longa para o catalisador e um volume do catalisador também menor, uma vez que o caudal de gás a tratar também será menor, proporcionando, conseqüentemente, menores custos de operacionais e de investimento. Deste ponto de vista, esta configuração pode ser favorável para as unidades existentes (European Commission, 2016). No entanto, uma vez que a temperatura dos gases de combustão a jusante de todos os equipamentos é relativamente baixa para proporcionar a reação NH_3/NO_x , implicará o uso de:

- Catalisadores SCR de baixa temperatura, ou
- Uma fonte de calor adicional para aquecer o catalisador comercial de vanádio ($\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$), pelo reaquecimento dos gases de combustão através de queimadores adicionais que utilizam principalmente gás natural (European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018; Sorrels *et al*, 2016a), ou através de um *bypass* do economizador, resultando numa menor transferência de energia para a água de alimentação.

A segunda opção aumenta significativamente os custos operacionais do SCR. Assim, verifica-se que os principais fatores que poderão condicionar a escolha de uma configuração SCR numa central já existente são:

- A temperatura do gás de combustão que está diretamente relacionada com a possibilidade de reaquecimento ou não;
- A existência de partículas e compostos que poderão influenciar o tempo de vida do catalisador;
- As modificações necessárias da configuração existente para implementação de SCR.

Estes fatores irão influenciar, conseqüentemente, os custos de investimento e de operação da instalação, pelo que é necessário ter em conta todos os prós e contras das três possíveis configurações.

Contudo, independentemente da configuração, o SCR é considerado um processo dispendioso, devido ao custo do catalisador ser muito elevado (incluindo manutenção e substituição) em proporção ao custo total de medida de redução. Assim, o custo depende da quantidade de NO_x a ser reduzida, do tamanho da planta e da configuração escolhida para instalar o reator SCR (Mlandenović *et al*, 2018).

Instalação típica SCR

De forma geral, o equipamento necessário para a implementação de uma técnica SCR (Figura 3.11) são:

- Reator SCR;
- Tanque armazenamento de amónia;
- Compressor de ar;
- Vaporizadores;
- Câmaras de mistura;
- Equipamento de tubulação e bombeamento;
- Tubulações de fornecimento de vapor;
- Conduas de ar entre ventiladores de ar;
- Conduas de gases de combustão, constituídas por misturadores estáticos, palhetas giratórias e juntas de expansão (têm como função absorver movimentos prejudiciais de uma conduta, reduzindo ou eliminando qualquer tipo de vibração mecânica);
- Sistema de manuseamento de cinzas;
- Ventiladores induzidos;
- Instrumentação de controlo associado/PLC (controlador lógico programável).

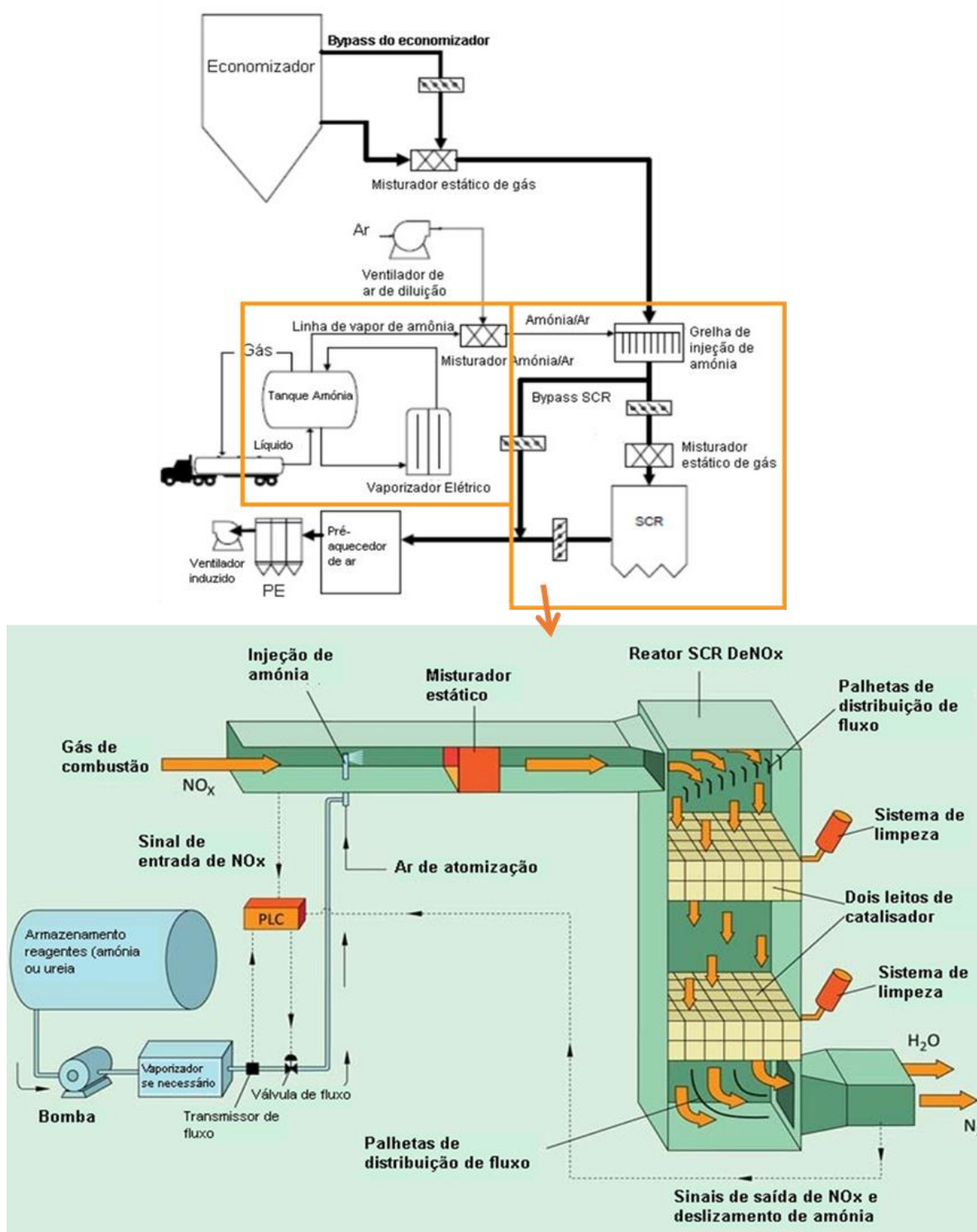


Figura 3.11. Processos associados a SCR e os respectivos equipamentos necessários (Adaptado de Mladenović *et al.*, 2018; McGill AirClean LCC, 2013).

Método SNCR

A redução seletiva não catalítica (SNCR) consiste na redução de o NO_x a N_2 na presença de oxigênio, por reação com agentes redutores injetados na câmara de

combustão à base de amina, amónia (NH_3) ou ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) na gama de temperatura de 800 a 1100°C (Figura 3.12). Devido ao desempenho a altas temperaturas, este processo não precisa de um catalisador para iniciar as reações. Para a gama de temperatura mencionada e na presença de oxigénio, a reação de redução de NOx é favorecida em relação a outras reações químicas, portanto, também é considerado um processo químico seletivo (European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018).

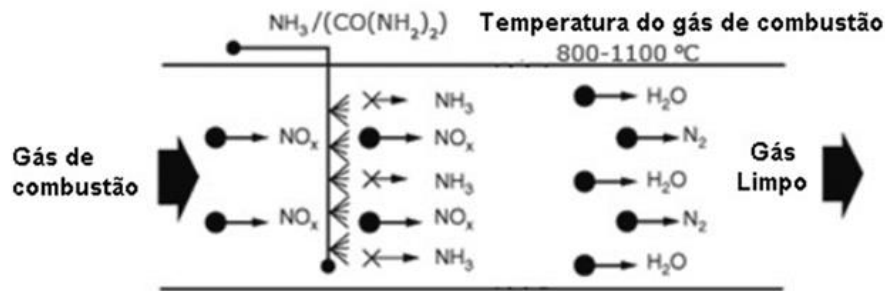


Figura 3.12. Esquema representativo da técnica de redução seletiva não catalítica (Adaptado de Mladenović *et al*, 2018).

Os sistemas SNCR podem reduzir a emissão de NOx entre 30 a 70% (Mladenović *et al*, 2018), contudo esta percentagem de remoção é muito variável para diferentes aplicações e a diferentes temperaturas. A remoção máxima de NOx ocorre a 950°C, quando se utiliza amónia e a 1000°C no caso da ureia, Figura 3.13 (Sorrels *et al*, 2016b).

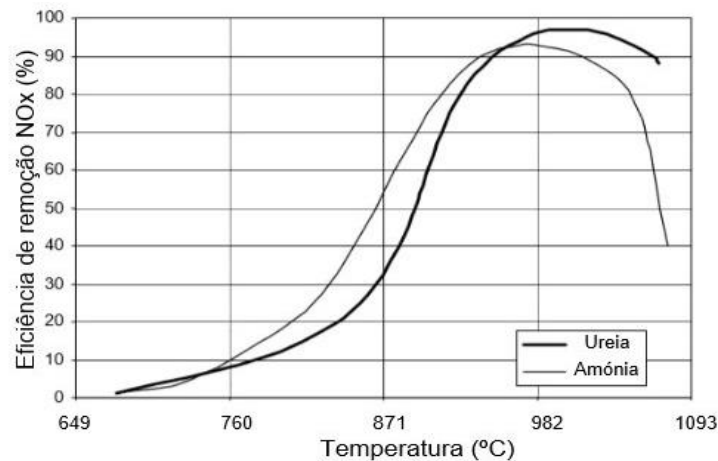


Figura 3.13. Efeito da temperatura [°C] na redução de NOx (Adaptado de Sorrels *et al*, 2016b).

Quando a temperatura é superior a 1000°C, a taxa de remoção de NOx diminui devido à decomposição térmica dos reagentes e, quando as temperaturas são baixas, os agentes redutores não reagem com o NOx e podem aumentar o *slip-NH*₃, podendo,

ainda, reagir com outras espécies de combustão, como o SO_3 e formar sais de amónia. Em leito fluidizado borbulhante, normalmente não atingem temperaturas superiores a 900°C , pelo que a amónia pode ser o reagente preferencial.

No caso de NH_3 ser o reagente, a reação principal é a mesma que a reação do SCR (reação viii) e se for a ureia o reagente utilizado, a reação é ix (Mladenović *et al*, 2018).

A ureia apresenta vantagens em comparação com os sistemas baseados em amónia, uma vez que a ureia não é tóxica e é menos volátil, portanto pode ser armazenada e manuseada de forma mais segura. Para além disso, as gotas de solução de ureia injetadas na caldeira proporcionam um aumento da mistura com o gás de combustão, o que é particularmente importante para as grandes unidades. No entanto, a ureia é mais cara e gera mais N_2O do que os sistemas à base de amônia (USEPA, 2003).

Esta técnica apresenta também alguns desafios. Um problema crítico neste sistema é encontrar um local de injeção a uma gama de temperaturas adequadas para todas as condições de operação, ou seja, na gama em que a redução de NO_x é mais alta e o *slip*- NH_3 é mais baixo. O *slip*- NH_3 pode ocorrer quando a injeção é efetuada a temperaturas muito baixas, não proporcionando a reação com NO_x , ou devido a uma distribuição desigual do reagente e mistura insuficiente (European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018). Desta forma, o sistema de injeção deve ser capaz de injetar o reagente dentro da caldeira onde é mais eficaz, ou seja, onde existe maior formação de NO_x , que acontece normalmente numa zona mais afastada das paredes, pois são mais frias.

Segundo Mladenović *et al* (2018), as temperaturas dos gases de combustão na caldeira também variam consoante a altura, e esta variação pode ser causada por mudanças na carga da caldeira ou no poder calorífico do combustível (o que é particularmente evidente no uso da biomassa) ou devido à crescente espessura de depósitos nas superfícies de aquecimento ou resultantes da configuração do queimador. Quando a caldeira está a operar com uma carga baixa, a localização da região de temperatura ideal para SNCR é na parte inferior, mas com o aumento da carga e das incrustações nas superfícies de aquecimento, a gama de temperatura move-se para cima. De modo a superar a distribuição desigual de temperatura e os desequilíbrios resultantes da carga da caldeira, é necessário prever pontos e níveis de injeção adicionais a fim de acomodar operações com baixas cargas (Figura 3.14).

O agente redutor pode ser transportado através do ar, vapor ou água pressurizados. As medidas primárias, como o excesso de ar ou a recirculação dos gases de combustão, podem ser usadas como suporte do reagente no processo SNCR (European Commission, 2016).

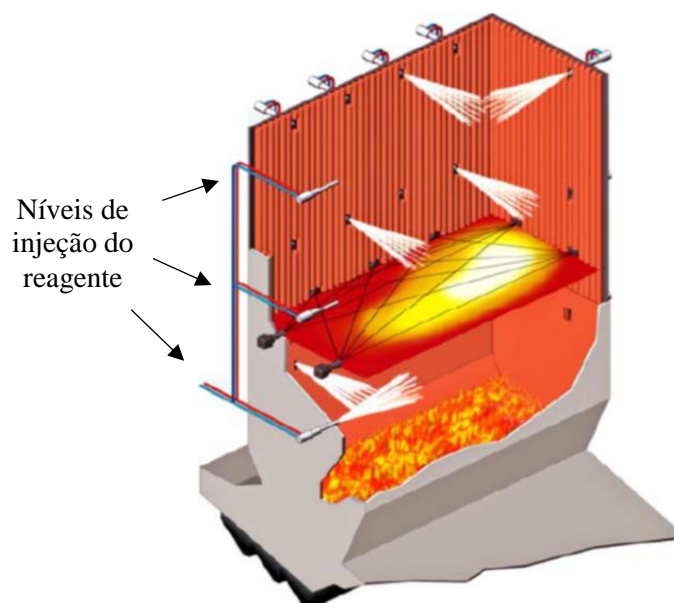


Figura 3.14. Níveis individuais de injeção do agente redutor, dependendo do intervalo de temperatura (von der Heide, 2008).

Instalação típica SNCR

De acordo com European Commission (2016) e Mladenović *et al* (2018), um sistema típico SNCR consiste nas seguintes unidades operacionais:

- Unidade de armazenamento e controlo de reagentes (semelhante aos sistemas SCR);
- Equipamentos de injeção de reagentes de vários níveis;
- Um sistema de automação para controlar a injeção de amónia.

Apesar desta técnica requerer maiores quantidades de reagentes que os sistemas SCR para obter reduções similares (isto é, proporções estequiométricas mais elevadas para uma eficiência equivalente, entre 1 a 2,5 NH₃/NO_x, dependendo da natureza de processo e quantidade de NO_x a ser removido) (European Commission, 2016; Mladenović *et al*, 2018), é uma técnica atraente devido à sua simplicidade no processo.

Esta simplicidade está associada à isenção de catalisador e, portanto, livre de problemas associados; facilidade de instalação em plantas existentes (mesmo que, em quase todos os casos, seja necessário mais de um nível de injeção), aplicabilidade a todos os tipos de equipamentos estacionários, menor custo de investimento e operação e, na maior parte das vezes, não é afetado pela presença de cinzas volantes (European Commission, 2016; Javed *et al*, 2007).

Na Tabela 3.2 apresenta-se a comparação entre SCR e SNCR de modo a proporcionar uma visão integrada dos prós e contras de cada técnica.

Tabela 3.2. Principais diferenças entre as tecnologias SCR e SNCR (Adaptada de Mladenović *et al*, 2018).

Condições de operação	SCR	SNCR
Temperatura ótima	300-450°C	800-1000°C
Tolerância às flutuações de temperatura	± 90°C, para operações de baixa carga, pode-se utilizar um <i>bypass</i> do economizador para aumentar a temperatura dos gases de combustão	Maior. São necessários pontos de injeção adicionais para acomodar operações com baixas cargas
Injeção de reagente	Ocorre a jusante da unidade de combustão, num catalisador	Dentro da unidade de combustão
Rácio NH₃/NO_x (European Commission, 2016; Mladenović <i>et al</i> , 2018)	0,8–1	1–2,5
Tempo de residência na faixa de temperatura	Frações de segundos	Segundos
<i>slip</i>-NH₃	Baixo	Elevado (pelo menos 2 vezes superior ao SCR) com baixa emissão de NO _x
Investimento	Elevado	Baixo
Custo Operação	Alto, devido ao aumento do consumo de energia: no ventilador, para superar a queda de pressão; no reaquecimento dos gases de combustão; na regeneração/substituição dos catalisadores	Mais alto apenas em relação ao uso de agentes redutores
Configuração	Sem grandes modificações na configuração da fornalha/caldeira.	Configuração de fluxo altamente sofisticado + controle obrigatório
Bom candidato	Mais rentável para fontes que emitem menos NO _x ; Pode ser usado para remover também dioxinas/furanos dos gases de combustão	Mais rentável a níveis mais elevados de NO _x não controlados; mais adequado em aplicações com níveis elevados de partículas no gás de combustão
Eficiência na remoção de NO_x	60-90%	30-70%
Impacto no ambiente (Caneghem <i>et al</i> , 2016)	Mais alto devido: à produção de catalisadores; maior consumo de energia; eliminação dos catalisadores usados	

Capítulo 4

4. Caso de estudo

Neste capítulo, numa primeira parte descreve-se o *layout* das duas instalações em estudo, CA5 e CTB, ao nível da tecnologia de combustão e dos sistemas associados. Numa segunda parte, são descritas as condições de operação com base em dados fornecidos pela empresa e analisa-se a situação relativa a emissões associadas a cada fornalha/caldeira em estudo, comparando com os VLE aplicáveis às instalações.

No caso de existir excedências aos VLE aplicáveis, no Capítulo 5 procede-se à análise da possibilidade de otimização das medidas primárias de controlo de NO_x que estão a ser aplicadas atualmente, através de testes realizados às caldeiras. Na eventualidade de não ser suficiente a sua otimização, é analisada a possibilidade de implementar medidas secundárias de controlo de NO_x.

4.1. Caracterização do *layout* das instalações

Nesta secção, realiza-se uma descrição do *layout* das duas instalações analisadas, incluindo a descrição dos principais processos e operações envolvidas durante o seu funcionamento: o sistema de alimentação da biomassa; o sistema de alimentação de areia; sistema de alimentação de ar; sistema de alimentação de combustíveis auxiliares; sistema do fluido de trabalho nas caldeiras e o sistema de tratamento dos efluentes gasosos.

4.1.1. CA5 – Caldeira auxiliar

A biomassa que alimenta a CA5 do CIC é essencialmente a casca de eucalipto resultante do descasque, serradura e finos resultantes da crivagem de estilha de eucalipto utilizada no processo produtivo da pasta (Figura 4.1). Quando a biomassa interna não é suficiente para satisfazer as necessidades de produção de vapor, utiliza-se também biomassa externa.



Figura 4.1. Amostra de biomassa utilizada na CA5.

A casca de eucalipto, antes de ser enviada para o topo do armazém da biomassa da CA5, é triturada num “Salastre”, para minimizar possíveis encravamentos durante o percurso da biomassa até à fornalha/caldeira e, ao mesmo tempo, permitir uma melhor combustão. A casca triturada proveniente do parque de madeiras é encaminhada para um tapete transportador e levada até ao topo do armazém da CA5 (Figura 4.2), sendo, depois, distribuída uniformemente pelo armazém.



Figura 4.2. Encaminhamento da biomassa desde o parque de madeiras até ao topo do armazém de biomassa da CA5, através do tapete transportador.

Após ser distribuída a partir do topo do armazém, a biomassa é movimentada por meio de um parafuso sem fim que controla o caudal de biomassa através da sua velocidade de rotação e, de seguida, esta é alimentada para um tapete transportador dentro do armazém. No fim do armazém, a biomassa passa por um separador de metais de forma a remover magneticamente possíveis metais que venham misturados com a biomassa e segue para o sistema de alimentação de biomassa à fornalha/caldeira (Mestso power, 2008).

4.1.1.1. Sistema de alimentação da biomassa

O sistema de alimentação da biomassa da CA5 é constituído pelos seguintes equipamentos (Mestso power, 2008) (ver infra Figura 4.3):

- Tapete transportador de biomassa;
- Silo de biomassa;

- Parafusos de extração;
- Parafusos rotativos de alimentação do combustível;
- Válvulas rotativas;
- Calhas de alimentação do combustível;

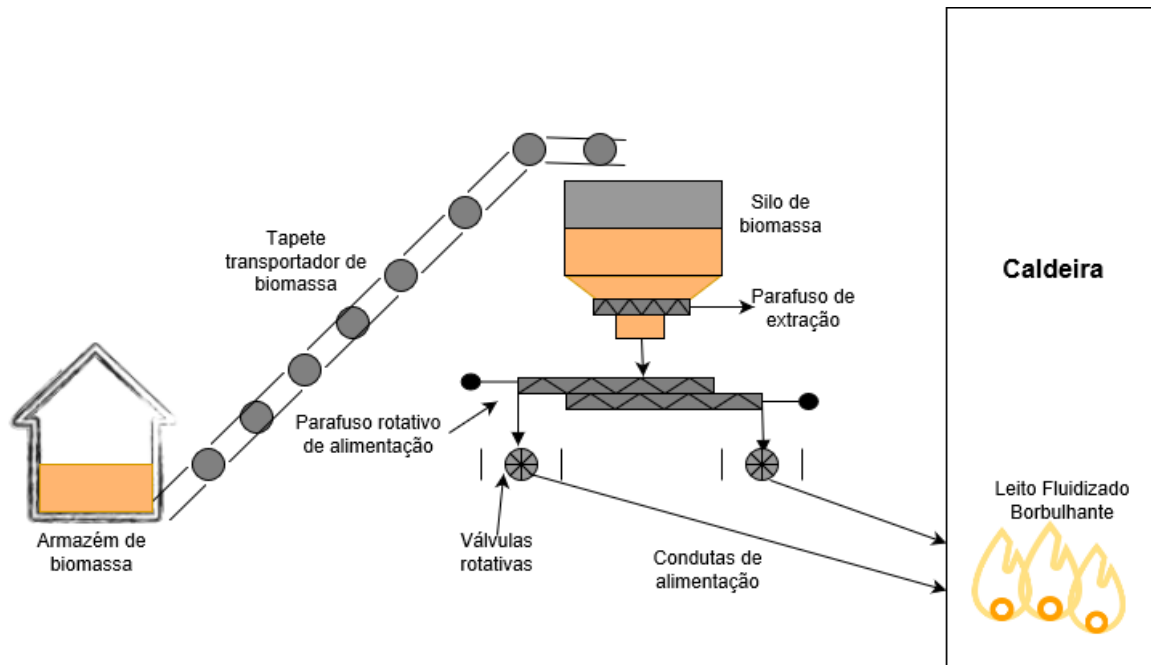


Figura 4.3. Sistema de alimentação de biomassa da CA5 (Baseado em Sobrinho, 2016).

A biomassa é encaminhada desde o armazém de biomassa da CA5 até ao silo de biomassa, através do tapete transportador. O silo de biomassa apresenta um volume de 78 m³, um diâmetro de 5,0 m e uma altura de 4,0 m. A biomassa é descarregada no silo diário e de seguida conduzida para um parafuso de extração que se encontra no fundo do silo. Este auxilia a sua descarga nos parafusos transportadores que conduzem a biomassa até às válvulas rotativas. Estas, por sua vez, protegem o retorno da biomassa proveniente da câmara de combustão e previnem o risco de queima de biomassa nos equipamentos de alimentação. Nas calhas, existem a junção de ar (designado de ar de projeção) que acompanha o biocombustível nos dois pontos de alimentação que estão localizados no revestimento frontal da caldeira (Figura 4.4), cerca de 3 m acima da superfície do leito, estando posicionados na direção da superfície do leito (Mestso power, 2008).



Figura 4.4. Condução de ar de projeção do biocombustível referente à CA5.

4.1.1.2. Caldeira de leito fluidizado borbulhante

A CA5 originalmente apresentava uma tecnologia de combustão de biomassa de grelha, que foi concebida em 1985. Em 2009, a caldeira foi alterada para uma caldeira de leito fluidizado borbulhante, que foi concebida pela fornecedora *Metso*. Apresenta uma altura total de 13 m.

Segundo os testes realizados pela empresa fornecedora *Metso*, esta caldeira apresenta uma potência térmica nominal de $67,1 \text{ MW}_{\text{th}}$, com a utilização de casca de eucalipto com um teor de humidade de 50%, que corresponde a um caudal de vapor de $90 \text{ ton}\cdot\text{h}^{-1}$, a uma temperatura média de 425°C e a uma pressão de 63 bar(a). Contudo, pode atingir uma potência térmica nominal de $93,2 \text{ MW}_{\text{th}}$ que corresponde a um caudal de vapor de $125 \text{ ton}\cdot\text{h}^{-1}$ à mesma temperatura e pressão, com a utilização de fuelóleo e casca de eucalipto com um teor de humidade de 55% (50% de vapor gerado é com fuelóleo e 50% com casca de eucalipto).

A parte inferior da fornalha (Figura 4.5) apresenta vários injetores de ar primário, distribuídos uniformemente na sua base e, ao mesmo nível, na zona lateral, apresenta feixes de água que estão ligados ao circuito da água da caldeira (designado de caldeira HYBEX). A caldeira HYBEX apresenta aberturas para a descarga do material grosseiro presente no leito, e que correspondem a mais de 30% da área total da secção transversal do leito, enquanto que um sistema convencional BFB apresenta 1%. Desta forma, este tipo de sistema fornece uma elevada área livre de remoção, facilitando a descarga do material grosseiro presente no leito em toda a área do leito.

A parte inferior da fornalha é também constituída pelo próprio leito de fluidização e por uma parte refratária. O revestimento refratário possui uma espessura de 50 mm, uma altura de 2,5 m e uma área total de 68 m^2 , tendo como função evitar perdas de

calor significativas e proteger os componentes envolventes, como tubos de água da caldeira, da erosão (Mestso power, 2008).

A câmara de combustão apresenta uma secção retangular com uma largura de 5,2 m, um comprimento de 8,1 m, considerando estas dimensões com a parede refratária, e uma área de 42,8 m².

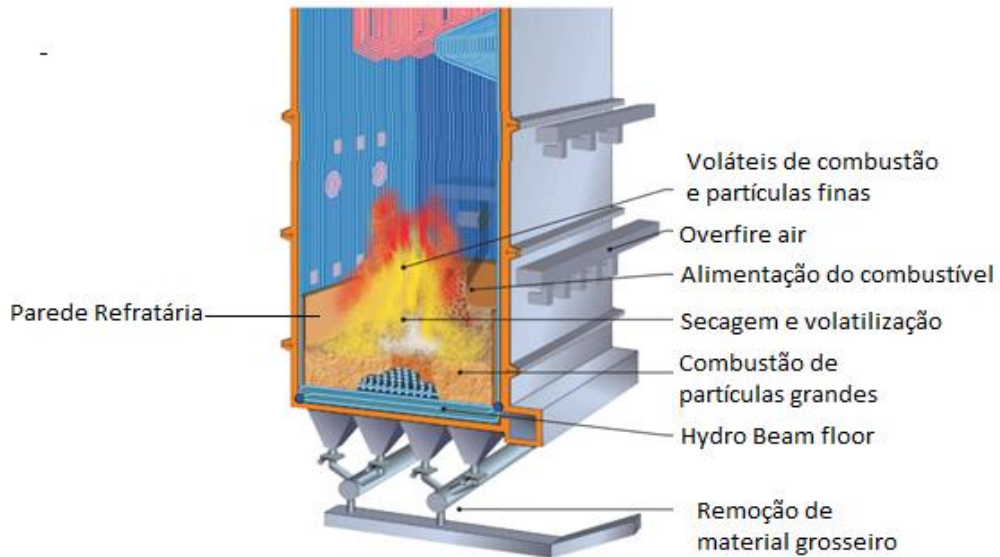


Figura 4.5. Representação da parte inferior da fornalha da CA5.

4.1.1.3. Sistema de alimentação de areia

O sistema de *make-up* de alimentação de areia tem como objetivo manter a quantidade e qualidade de areia adequada no leito para se garantir uma operação adequada do sistema de combustão.

A altura do leito é monitorizada através da avaliação da perda de carga sofrida pelo escoamento gasoso que o atravessa, e também pelo perfil de temperaturas no leito. Quando a diferença de temperatura medida em vários locais do leito (Figura 4.6) excede os limites recomendados, o material de leito deve ser renovado.

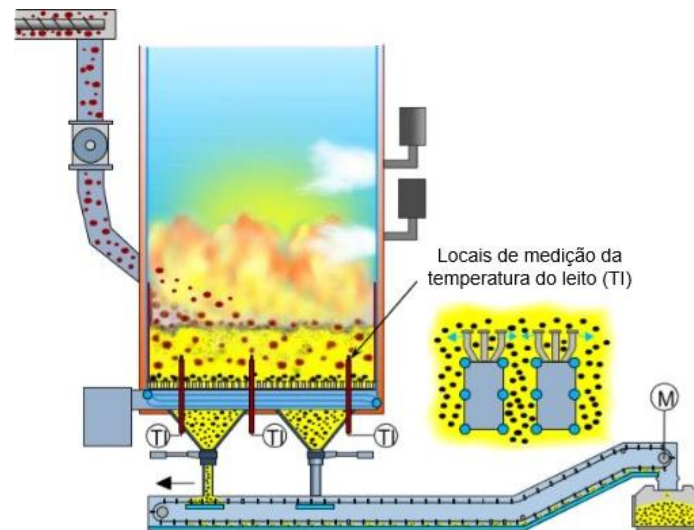


Figura 4.6. Sistema de remoção de areia e locais de medição de temperatura do leito (TI) (Adaptado de *Mestso power*, 2008).

A areia de *make-up* é transportada pneumaticamente de um camião de transporte para um silo de areia de *make-up*. Esta é alimentada a partir do silo de areia de *make-up* (Figura 4.7), através de um parafuso sem fim, diretamente para a fornalha, sempre que seja necessário fornecer a areia. O silo de areia apresenta um volume de 40 m³ e uma altura de 6 m para a secção cilíndrica e mais 2 m da secção do cone (*Mestso power*, 2008).



Figura 4.7. Silo de areia referente à CA5.

4.1.1.4. Sistema de ar de combustão

O sistema de ar de combustão tem como objetivo fluidizar o leito e alimentar o caudal de ar necessário ao processo de combustão, com base na carga admitida.

O sistema de ar de combustão está dividido em ar primário, ar secundário e terciário (Figura 4.10). A repartição do ar tem como objetivo minimizar as emissões de NO_x e obter uma combustão eficiente do ponto de vista de conversão do combustível.

Os sistemas de ar secundário e terciário formam o sistema *overfire air* (OFA). O sistema de ar primário e o OFA têm os seus próprios ventiladores, condutas, equipamentos de medição de caudal (*airflow*) e injetores de ar. O ventilador do ar *overfire* é destinado também para o ar utilizado nos queimadores.

O ar primário é utilizado para fluidizar o leito e é introduzido na fornalha através de 1092 injetores espaçados uniformemente no fundo da fornalha a elevada pressão. O sistema de ar primário é equipado com um pré-aquecedor a água de alimentação (FWAH), localizado na conduta de ar primário depois do ventilador, que tem como objetivo transferir o calor presente na água de alimentação de modo a aumentar a temperatura do ar primário.

O ar secundário é introduzido dentro da fornalha através de 14 injetores localizados acima das calhas de alimentação de biomassa na parte frontal (7 injetores) e na parte traseira (7 injetores) das paredes da caldeira. Os injetores de ar terciário estão localizados acima dos queimadores de carga nas paredes laterais. Ambos estão localizados no *freeboard* da câmara de combustão e estes têm como finalidade completar a combustão. A pressão do ar das condutas varia entre 2 a 3,5 kPa e é baseada na carga da caldeira (*Mestso power*, 2008).

O OFA não apresenta um sistema de pré-aquecimento do ar antes de entrar na câmara de combustão, sendo admitido à temperatura ambiente.

4.1.1.5. Queimadores auxiliares

O sistema de combustível auxiliar presente na caldeira BFB da CA5 é composto pelos seguintes componentes principais:

- Queimador de arranque;
- Dois queimadores de carga;

Tanto o queimador de arranque como os queimadores de carga usam como combustível gás natural ou fuelóleo, sendo o primeiro utilizado com mais frequência. No entanto, o uso de fuelóleo como combustível de arranque permite aumentar a temperatura do leito mais rapidamente.

Juntamente com os combustíveis auxiliares utiliza-se ar de combustão nos queimadores. E, para além disto, de modo a atomizar a injeção de fuelóleo, utiliza-se também vapor de média pressão nos queimadores. O ar de combustão usado é fornecido pelo ventilador do sistema OFA. Os queimadores são do tipo automático e podem começar remotamente ou localmente.

O queimador de arranque (Figura 4.8) está localizado na parede esquerda lateral, acima do leito fluidizado, inclinado para dentro da caldeira (Mestso power, 2008). Este queimador tem a finalidade de aquecer o leito de areia até uma dada temperatura requerida, para dar início ao processo de combustão do biocombustível sólido (biomassa) de forma intermitente durante os períodos de arranque da fornalha, quando se atinge uma temperatura de leito superior a 240°C. Quando a temperatura é superior a 400°C, a biomassa passa a ser admitida de forma contínua e, quando atingir os 600°C, o queimador de arranque é desligado. Para além disto, o queimador de arranque também pode ser utilizado durante a operação normal com o objetivo de estabilizar o processo de combustão, quando necessário, ou para aumentar a carga da caldeira.

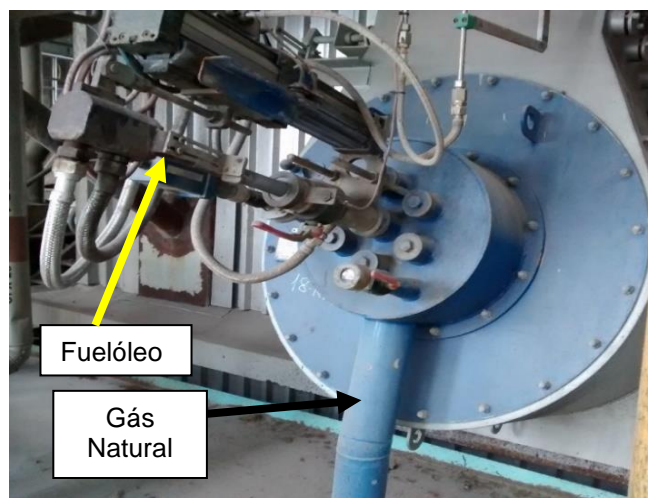


Figura 4.8. Queimador de arranque.

Os queimadores de carga (Figura 4.9) são utilizados para manter a capacidade térmica durante os períodos em que ocorrem interrupção na alimentação de biomassa ou quando a qualidade da biomassa não é suficiente para atingir as condições de serviço requeridas. O queimador 2 está localizado na parede lateral esquerda e o queimador 3 está localizado na parede lateral direita (Mestso power, 2008).



Figura 4.9. Queimador de carga.

4.1.1.6. Recirculação de gás de combustão

Esta caldeira apresenta um sistema de recirculação de gases de combustão que tem como objetivo controlar a temperatura do leito, através da diminuição do teor de oxigénio e, ao mesmo tempo, proporcionando um meio redutor, diminuindo a formação de NOx no leito derivada da oxidação do azoto presente no biocombustível. Estes gases de combustão são extraídos após a limpeza do efluente gasoso (após a passagem pelo ciclone e o PE, antes da chaminé), apresentando o seu próprio ventilador, e adicionado à corrente do ar primário antes deste ser injetado no leito.

4.1.1.7. Sistema de água (líquida e vapor)

O sistema de água líquida e de vapor tem como finalidade elevar a temperatura da água de alimentação no economizador até um estado próximo da água saturada, através da recuperação do calor residual presente nos gases de combustão, de seguida evaporar a água gerando vapor nas tubagens presentes nas paredes da fornalha, separar, no ebulidor, o vapor saturado da água no estado líquido saturado e produzir vapor sobreaquecido nos sobreaquecedores, para fazer face às necessidades da fábrica (quer para a turbina e energia elétrica, quer para vapor de processo) a todo o momento, mantendo a temperatura e pressão requerida do vapor (Figura 4.10).

Desta forma, este sistema é constituído principalmente por:

- Tanque de água de alimentação;
- Bombas de água de alimentação (ou bombas compressoras);

- Pré-aquecedor de água de alimentação de ar primário;
- Dois economizadores;
- Barrilete inferior e ebulidor superior;
- Sobreaquecedores (primário e secundário);
- Dessuperaquecedor.

A água de alimentação é armazenada num tanque de água de alimentação. Antes da água ser fornecida à caldeira passa por uma bomba compressora, de modo a existir um aumento de pressão, sendo encaminhada de seguida para o economizador. Neste sistema, existem duas bombas, mas só uma está em funcionamento, de modo a garantir que o sistema continua em funcionamento no caso de existir qualquer problema com uma das bombas.

O economizador tem como objetivo aumentar a temperatura do fluido de trabalho (água no estado líquido) até atingir uma temperatura próxima da de saturação. O gases de combustão fluem em contracorrente com a água de alimentação, ou seja, os gases fluem para baixo e a água flui para cima, o que permite a transferência de energia térmica presente nos gases de combustão para a água de alimentação, originando, ao mesmo tempo, uma diminuição da temperatura do gás de combustão, que irá posteriormente para o processo de tratamento dos gases, e um aumento da temperatura da água de alimentação

A água de alimentação proveniente do economizador é entregue, através de tubulação, ao FWAH. Após este, o fluido entra no ebulidor superior (*steam drum*) que será alimentado aos feixes de água presentes no fundo da grelha e às tubagens presentes na parede da fornalha e aos tubos alimentadores do barrilete inferior. Esta caldeira BFB é constituída por uma unidade de ebulidor duplo do tipo de circulação natural, resultante da diferença de densidade entre a mistura de água/vapor nos tubos e da água saturada.

Para além disto, existem dois estágios de sobreaquecedores que estão localizados lado a lado na parte superior da caldeira. O vapor saturado presente no ebulidor de vapor superior é encaminhado para o sobreaquecedor primário, que flui em contracorrente com o gás de combustão. O vapor do sobreaquecedor primário vai para o sobreaquecedor secundário antes de ser enviado para o coletor de vapor de alta pressão e, de seguida, para a turbina. No entanto, caso a temperatura do vapor à saída do sobreaquecedor primário seja demasiado elevada (superior a 425°C), parte do vapor é encaminhado para o dessuperaquecedor que está localizado no barrilete inferior, onde perde energia térmica para posteriormente ser encaminhado ao estágio secundário de sobreaquecimento (*Mestso power, 2008*).

É de salientar que a produção de vapor nesta caldeira está condicionada pela necessidade de vapor descontínua para o processo produtivo, causando variações nas condições de operação da caldeira.

4.1.1.8. Recolha de cinzas

As cinzas resultantes da combustão de biomassa em fornalhas de leito fluidizado borbulhante podem ter duas classificações: em cinzas de fundo e cinzas volantes.

As cinzas de fundo são compostas por areia do leito e inorgânicos de biomassa, que são descarregadas na parte inferior da fornalha, para as tremonhas, através dos espaços livres entre os injetores de ar primário.

A monitorização da temperatura e a deteção de diferenças consideráveis indicam que o material do leito está a tornar-se grosseiro e que a fluidização está a sofrer perturbações, requerendo a renovação do material do leito. Esta caldeira não possui um sistema de crivagem para posterior reutilização da fração fina das cinzas, por isso é sempre adicionada areia fresca.

As cinzas volantes consistem em cinza do combustível, carbono inqueimado e frações de areia fina. Na CA5, parte das cinzas volantes mais grosseiras são recolhidas por gravidade nas tremonhas presentes na zona inferior dos sobreaquecedores e na zona inferior dos economizadores. Posteriormente, as cinzas mais finas e leves são recolhidas através de dois ciclones e, de seguida, através de um PE.

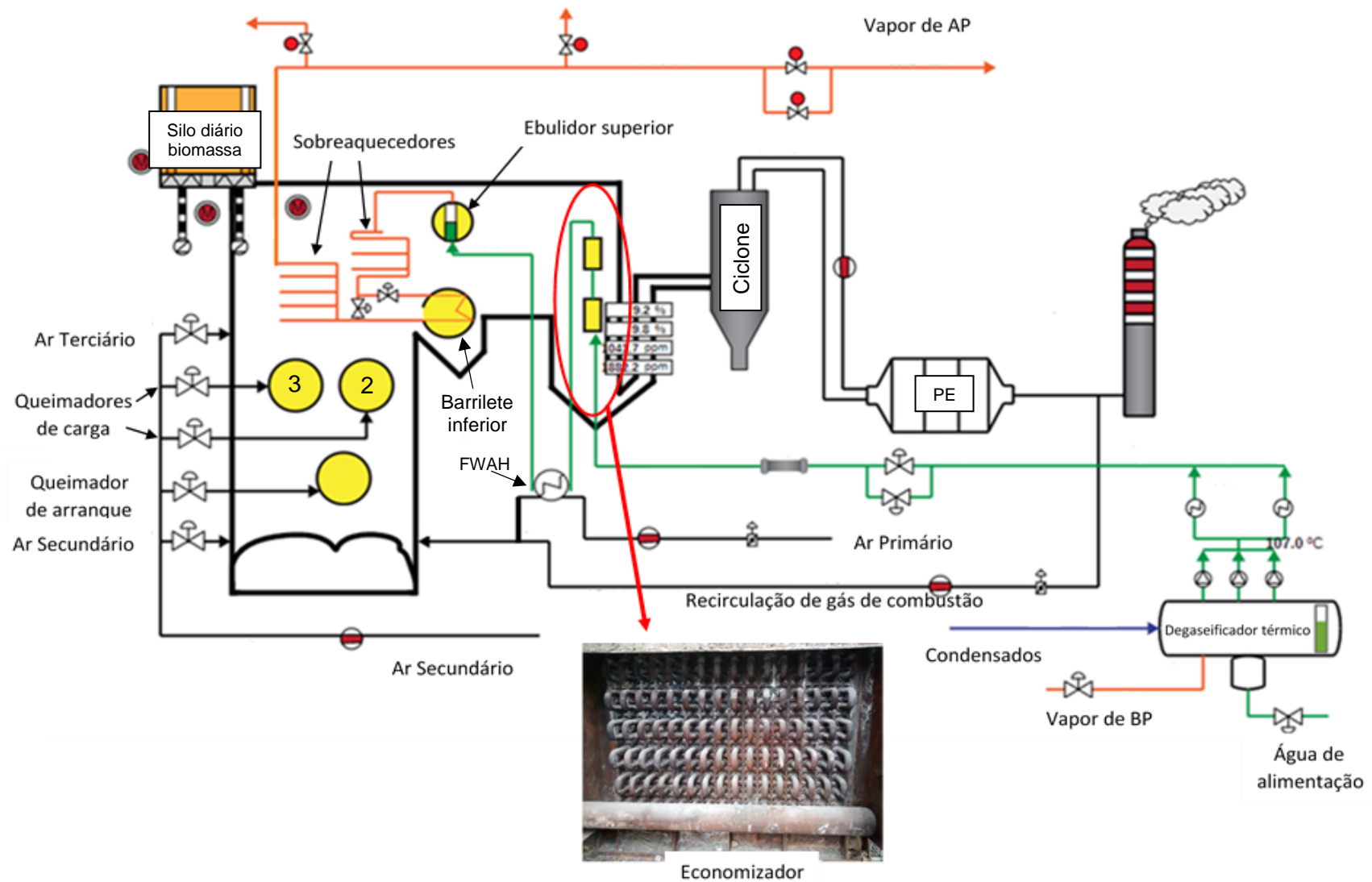


Figura 4.10. Esquema representativo da repartição de ar, de queimadores auxiliares e sistema alimentação de água da CA5.

4.1.2. CTB – Central termoelétrica a biomassa

O tipo de biomassa utilizada como combustível na fornalha/caldeira da CTB do CIC é biomassa florestal residual derivada de operações florestais (Figura 4.11), constituída por lenho, ramos, folhas, cepos, casca e bicadas, resultante, maioritariamente, do debaste e limpeza de florestas (ANDRITZ, 2009). Esta biomassa é comprada a operadores florestais externos ao Grupo. Os fornecedores são maioritariamente nacionais e ficam encarregues de transportar essa biomassa até à CIC. A principal espécie presente na biomassa florestal residual é o eucalipto (*Eucalyptus Globulus*), contendo também outras espécies, mas em menor percentagem (Sobrinho, 2016).



Figura 4.11. Amostra de biomassa à entrada da caldeira.

Por vezes, existe a transferência da casca de eucalipto do armazém da CA5 para a CTB, através de um tapete reversível presente no armazém da CA5. Isto acontece quando a CA5 está parada, por exemplo, por motivos de manutenção da caldeira ou quando apresenta um excesso de biocombustível. Desta forma é reduzida a compra de biomassa, acarretando um benefício económico. Para além disto, por vezes, também existe o transporte de casca entre fábricas. Por exemplo, quando existe um excedente de casca da fábrica da Figueira da Foz, esta é enviada para a CTB do CIC.

Diariamente, os principais fornecedores transportam centenas de toneladas de biomassa florestal para o CIC, onde esta é pesada, analisada e posteriormente descarregada no armazém da CTB.

Após o descarregamento da biomassa residual florestal, esta vai diretamente para o pré-tratamento, no qual passa por um separador de metais de forma a remover, magneticamente, possíveis metais que venham misturados com a biomassa. Posteriormente, passa por um separador de inertes de grande dimensão e, por fim, pelo “Crusher”, sendo triturada de forma a uniformizar e reduzir o tamanho médio das partículas sólidas do biocombustível. Depois deste pré-tratamento, a biomassa segue

para o topo do armazém da CTB (Figura 4.12), onde, através de um tapete transportador, é distribuída ao longo do armazém.



Figura 4.12. Armazém de biomassa da CTB.

Esta gestão e processo de recolha, tratamento e armazenamento da biomassa é feita pelo pessoal da área responsável do Parque das Madeiras. O sistema de alimentação, a caldeira, a central e tudo o que esteja relacionado com a produção de energia térmica e elétrica é da responsabilidade da área da Energia da empresa (Sobrinho, 2016), tal como sucede com a CA5.

4.1.2.1. Sistema de alimentação de biomassa

O sistema de alimentação de biomassa é constituído pelos seguintes componentes principais:

- Tapete transportador de biomassa com uma balança;
- Silo de biomassa;
- Parafusos de extração;
- Parafuso transportador;
- Depósito de estabilização;
- Parafusos rotativos de alimentação do combustível;
- Válvulas rotativas;
- Calhas de alimentação de combustível;

A unidade da caldeira está equipada com um silo de biomassa com um volume de 85 m³, um diâmetro de 5,2 m e uma altura de 5,8 m, que é alimentado através de um tapete transportador. A biomassa é descarregada no silo e, de seguida, conduzida para um parafuso sem-fim de extração que se encontra no fundo do silo. Este parafuso sem-fim auxilia a sua descarga no parafuso transportador que conduz a biomassa até ao

depósito de estabilização. A CA5 não contém este depósito. Este sistema permite manter um nível de caudal estável e controlado, desde o depósito até às calhas de alimentação de biomassa, através de dois parafusos rotativos.

O caudal de biomassa é controlado através da velocidade de rotação dos dois parafusos de alimentação de combustível. Estes dois parafusos alimentam duas válvulas rotativas e as calhas de alimentação, que apresentam as mesmas funções mencionadas na descrição da CA5 (ANDRITZ, 2009).

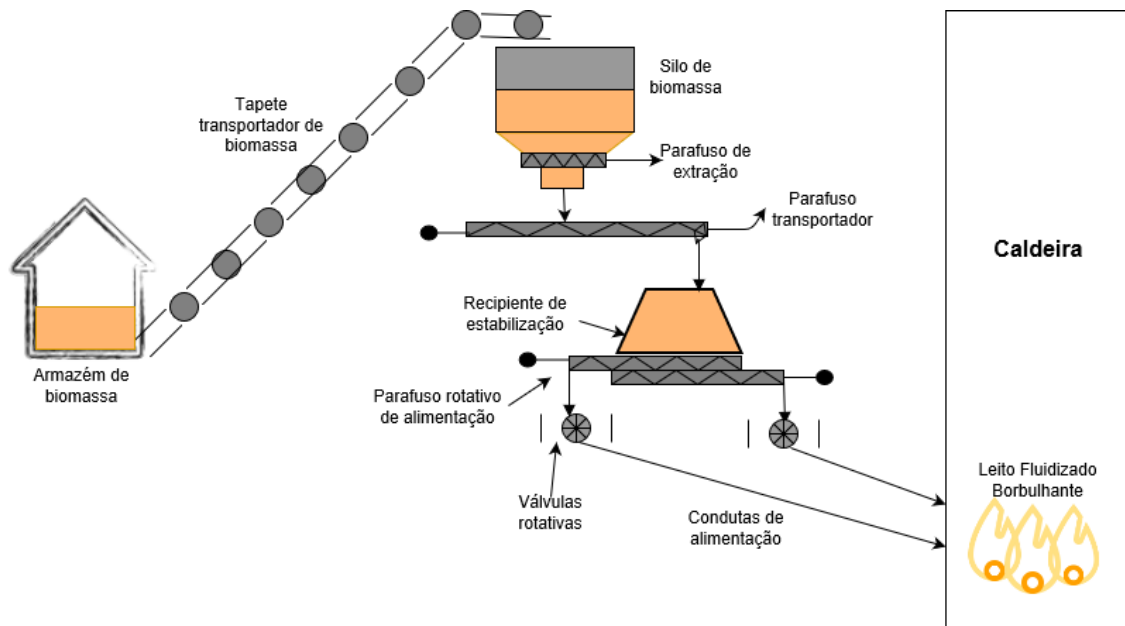


Figura 4.13. Sistema de alimentação de biomassa referente à CTB (Baseado em Sobrinho, 2016).

4.1.2.2. Caldeira de leito fluidizado borbulhante

A CTB é constituída por uma fornalha/caldeira de Leito Fluidizado Borbulhante (LFB) que apresenta uma potência térmica nominal de 49,75 MW_{th}, que corresponde a um caudal de vapor de 57,6 ton·h⁻¹, a uma temperatura média de 472°C e a uma pressão de 93bar(a). Esta caldeira foi concebida para queimar uma grande diversidade de biocombustíveis, podendo ser também utilizado gás natural como combustível de arranque e como combustível suplementar. Esta fornalha/caldeira apresenta uma altura total de 20 m (ANDRITZ, 2009), Figura 4.14.



Figura 4.14. Vista traseira da CTB.

Tal como a CA5, a parte inferior da câmara de combustão desta caldeira é constituída pelo próprio leito fluidizado constituído por areia, que tem na base um distribuidor de ar composto por um conjunto de injetores de ar fluidização e por uma parte refratária (Figura 4.15). O revestimento refratário tem como função evitar perdas de calor significativas e proteger os componentes envolventes contra a erosão, como os tubos de água da caldeira. Este revestimento possui uma espessura de 80 mm, uma altura de 2,5 m e uma área de 54 m².

A câmara de combustão apresenta uma secção retangular com uma largura de 4,923 m e um comprimento de 5,586 m, que corresponde a uma área de 27,5 m² (ANDRITZ, 2009).

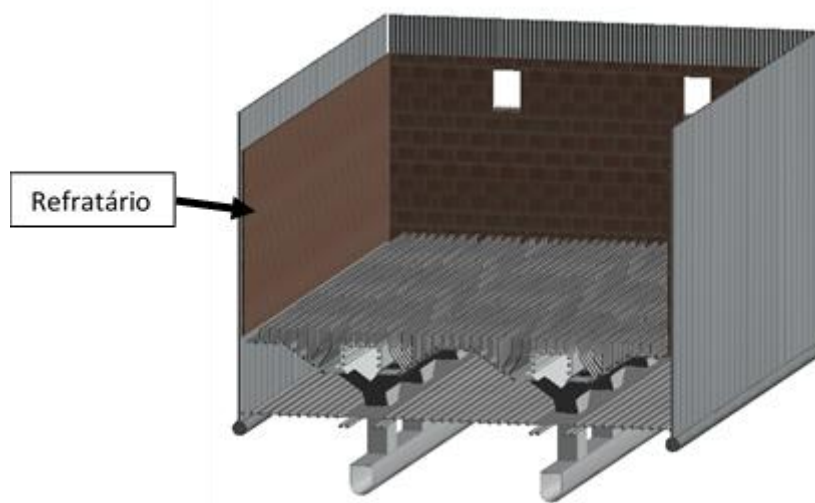


Figura 4.15. Parte inferior da câmara de combustão (Adaptado de ANDRITZ, 2009).

4.1.2.3. Sistema de alimentação de areia

A altura do leito fluidizado é supervisionada utilizando uma metodologia análoga à descrita para a CA5.

O sistema inclui um silo de areia de 60 m³ e uma altura de 12 m a partir do qual o material do leito é alimentado para o leito fluidizado, através de um parafuso sem-fim e uma porta de alimentação na caldeira. O consumo do material do leito depende da qualidade do combustível de biomassa, das condições de funcionamento e da carga da caldeira (ANDRITZ, 2009).

4.1.2.4. Sistema de alimentação de ar

O sistema de alimentação de ar divide-se em três estágios: o ar primário, ar secundário e ar terciário. Este sistema é constituído por dois ventiladores: um para o ar primário e outro para o ar secundário e ar terciário. Todo o ar extraído da atmosfera passa por pré-aquecedores de ar localizados no economizador, de modo a aproveitar a energia térmica contida nos gases de combustão e a pré-aquecer o ar até uma temperatura aproximada de 140°C a 160°C.

Antes de o ar passar pelos pré-aquecedores, existe ainda a possibilidade de este ser previamente aquecido através de permutadores de calor a vapor de baixa pressão, para manter a temperatura do gás de combustão adequada, durante o funcionamento de cargas parciais. Isto não acontece na CA5.

O ar primário é introduzido no distribuidor de base da caldeira como ar principal, de modo a fluidizar o leito, sendo controlado, automaticamente, consoante a carga. O ar secundário é injetado próximo dos pontos de alimentação do biocombustível, apresentando cerca de 12 injetores dispostos na vertical dentro da caldeira. O ar terciário está numa posição mais elevada da câmara de combustão e é constituído por 8 injetores. O ar secundário e ar terciário são introduzidos na zona do *freeboard* e são utilizados também nos queimadores auxiliares (ANDRITZ, 2009).

4.1.2.5. Queimadores auxiliares

O sistema de combustível auxiliar presente na caldeira BFB é composto também por um queimador de arranque e dois queimadores de carga. Apenas é utilizado gás natural (GN) como combustível auxiliar.

O queimador de arranque está direcionado para o leito, para um aquecimento rápido do leito durante o processo de arranque. Quando a temperatura atingir um valor alvo definido, superior a 350°C, a alimentação da biomassa pode ser iniciada lentamente e, quando a temperatura do leito for superior a 600°C, o queimador de arranque é desligado. Este queimador tem uma potência 12 MW_{comb.}

Os queimadores de carga (Figura 4.16) são utilizados para manter a capacidade térmica durante os períodos em que ocorrem interrupção na alimentação de biomassa ou quando a qualidade da biomassa não é suficiente para atingir a potência térmica de serviço. Estes queimadores estão localizados numa posição elevada no revestimento frontal da caldeira e possuem uma potência nominal de $18 \text{ MW}_{\text{comb}}$ cada um (ANDRITZ, 2009).



Figura 4.16. Queimador de carga da CTB.

4.1.2.6. Recirculação de gás de combustão

Para além da repartição do ar, esta caldeira possui um sistema de recirculação de gás de combustão, tal como a CA5, apresentando a mesma função.

Parte do gás de combustão é extraído após o PE, através de um ventilador individual e, posteriormente, misturado com o ar principal, antes de entrar na câmara de combustão.

4.1.2.7. Sistema de água (líquida e vapor)

O objetivo do circuito da água líquida e do vapor, ou seja, o fluido de trabalho, nesta caldeira é produzir vapor sobreaquecido a níveis de pressão e de temperaturas controladas, para produzir energia mecânica através da expansão do vapor na turbina e de seguida produzir energia elétrica através de um gerador para ser injetado na rede elétrica nacional.

Neste sentido, os principais sistemas associados a este ciclo são:

- Sistema de água de alimentação;
- Bombas compressoras;
- Economizador;
- Ebulidor;

- Sobreaquecedores.

O tanque de alimentação apresenta um volume total de 80 m³ e armazena, em média, 68 m³ a uma pressão que pode variar entre 3 a 5 bar(a) e a uma temperatura de 110°C a 120°C. A água tem um tempo de residência médio de 35 minutos no tanque antes de ser transportada para o componente seguinte.

O tanque de alimentação de água tem como finalidade pré-aquecer a água de alimentação através da energia térmica de uma fração de vapor extraída do andar de baixa pressão da turbina, a 5 bar(a), e remover gases solúveis da água antes de esta ser transportada para a caldeira (ANDRITZ, 2009).

A partir deste tanque, a água é pressurizada, utilizando bombas compressoras. Apenas uma se encontra em funcionamento, tal como sucede na CA5. Estas bombas têm a capacidade de comprimir o fluido de trabalho de 1 e 5 bar(a) até uma pressão que pode variar entre 100 e 120 bar(a) e, desta forma, permitir que o fluido de trabalho faça o circuito completo, tendo em consideração as perdas de carga ao longo do circuito pela caldeira.

Depois do fluido sofrer a compressão pela ação da bomba, é encaminhado para o economizador, onde é aquecido até uma temperatura próxima da saturação. Este aquecimento deve-se à transferência de energia térmica entre os gases de exaustão e fluido de trabalho, que flui em contra corrente. Desta forma, os gases de exaustão são também arrefecidos antes de serem encaminhados para o PE e, de seguida, para a chaminé. O economizador consiste em quatro conjuntos de tubos planos localizados no circuito da caldeira.

O fluido de trabalho (água) é, depois, encaminhado para o ebulidor, que tem como objetivo armazenar o vapor saturado e a água no estado líquido saturado. O nível de água no ebulidor é mantido em intervalos definidos com o sistema de automatização da caldeira. O ebulidor (Figura 4.17) apresenta um diâmetro de 1,5 m, um comprimento de 6,3 m e um volume de 11,6 m³, em que 4,6 m³ representam o volume de água líquida saturada e 6,5 m³ de vapor saturado (ANDRITZ, 2009).



Figura 4.17. Ebulidor.

O vapor saturado sai do ebulidor e é conduzido aos sobreaquecedores onde irá receber mais energia térmica e passará do estado saturado ao estado sobreaquecido, até apresentar condições de serviço para a operação da turbina (93 bar(a) e 472°C).

O sobreaquecedor está dividido em três secções (Figura 4.18). Os sobreaquecedores primário e terciário estão dispostos horizontalmente, o sobreaquecedor secundário ou auxiliar está suspenso na parte superior da câmara de combustão. Entre as secções existem termorreguladores de vapor para controlar a temperatura do vapor em diferentes condições de funcionamento (ANDRITZ, 2009).

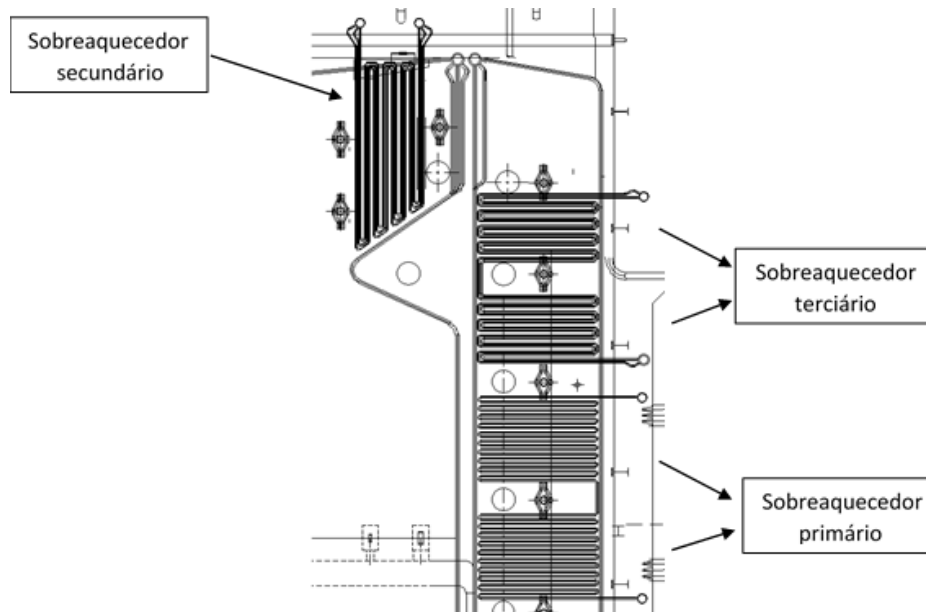


Figura 4.18. Disposição dos sobreaquecedores (Adaptado de ANDRITZ, 2009).

Na Figura 4.19 é possível observar o esquema geral da repartição de ar, de queimadores auxiliares e o sistema de fluido de trabalho da CTB.

4.1.2.8. Recolha de cinzas

Tal como acontece na CA5, as cinzas resultantes da combustão da biomassa podem ser divididas em cinzas de fundo e cinzas volantes.

Esta caldeira tem ainda a possibilidade de reutilizar a fração fina das cinzas de fundo para a câmara de combustão, depois de passarem por um processo de crivagem, diminuindo, assim, o consumo de areia fresca. As cinzas volantes são recolhidas nas tremonhas, presentes na zona inferior dos sobreaquecedores e na zona inferior dos economizadores e, depois, através do sistema de tratamento do efluente gasoso - o PE. Esta caldeira não apresenta ciclones. Posteriormente, estas cinzas são transportadas, pneumáticamente, até um silo de cinzas. O silo de cinzas volantes está equipado com um sistema de descarga húmida.

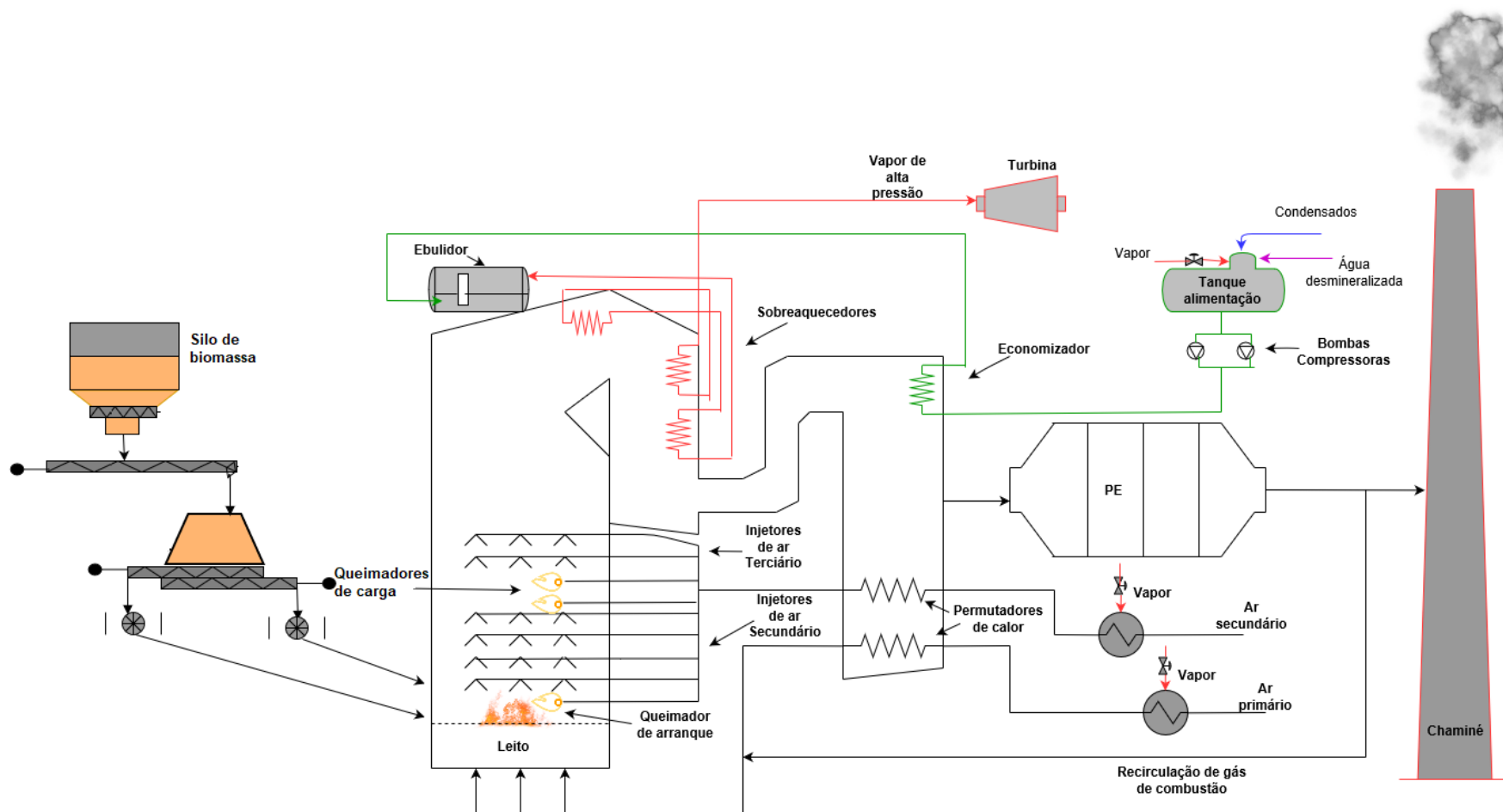


Figura 4.19. Esquema representativo da repartição de ar, de queimadores auxiliares e sistema alimentação de água da CTB.

4.2. Condições de operação vs emissão de NOx

A análise do cumprimento do VEA-MTD de NOx, nas duas instalações, foi realizada considerando os valores para o ano de 2017 e aos meses janeiro e fevereiro de 2018.

Verificou-se o cumprimento dos VEA-MTD anuais de NOx (expresso em $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigido a 6%v de O_2 e gases secos), no ano 2017, nas duas caldeiras (Tabela 4.1). Porém, a CA5 apresentou uma média anual de NOx muito próxima do VEA-MTD e uma concentração média anual de CO acima do VEA-MTD.

Tabela 4.1. Comparação dos valores médios anuais medidos de NOx e CO nos gases de exaustão secos e corrigido para 6%v O_2 , relativos ao ano de 2017, com os VEA-MTD anuais.

Caldeiras	VEA-MTD – média anual		Valores medidos – média anual	
	NOx [$\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$]	CO [$\text{mgCO} \cdot \text{Nm}^{-3}$]	NOx [$\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$]	CO [$\text{mgCO} \cdot \text{Nm}^{-3}$]
CTB	225	250 (como indicativo)	107	133
CA5			222	299

Para além disto, pela análise média diária da concentração de NOx nos gases de exaustão ao longo do tempo mencionado anteriormente (Figura 4.20), expressa como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$ nos gases secos e corrigida para 6%v de O_2 , verificou-se que a CTB apresentava uma concentração de NOx sempre inferior ao VEA-MTD diário ($275 \text{ mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$). Por outro lado, no caso da instalação CA5, foram observados alguns períodos com valores de concentração de NOx acima dos VEA-MTD.

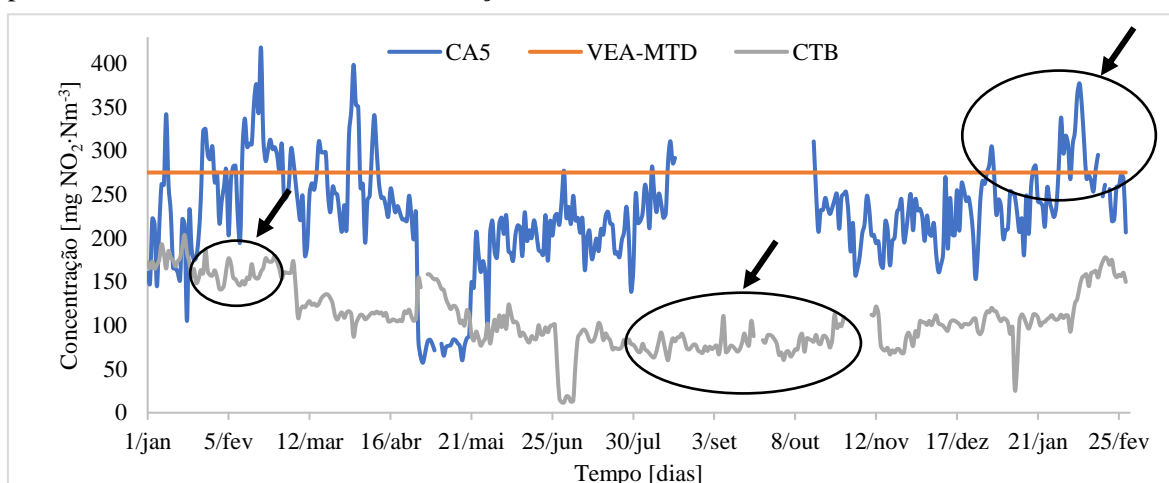


Figura 4.20. Comparação entre o perfil de concentração de NOx nos gases secos de exaustão (expresso em $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigido a 6%v O_2) ao longo de 2017 e janeiro-fevereiro de 2018 nas duas instalações, CA5 e CTB, e o VEA-MTD de $275 \text{ mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$ (gases secos a 6%v O_2)

Tendo em consideração os conceitos apresentados no capítulo 3, o NO é formado por três mecanismos distintos: *thermal-NO*, *prompt-NO* e *fuel-NO*. No entanto, segundo van Loo & Koppejan (2008), o mecanismo *prompt* é considerado negligenciável em sistemas de combustão de biomassa, uma vez que a taxa de oxidação do combustível é rápida, pelo que a concentração de radicais de hidrocarbonetos apresenta-se muito reduzida, não existindo tempo suficiente para que ocorra a reação do radical hidrocarboneto com o azoto atmosférico. A formação de *thermal-NO* é, à partida, também muito reduzida, uma vez que, por norma, em fornalhas de leito fluidizado borbulhante não se atingem temperaturas superiores a 900°C. Assim, a presença de NOx nos gases de exaustão deve-se essencialmente à oxidação do azoto presente no combustível na presença de O₂. E, segundo Houshfor *et al* (2012) a emissão de NOx associada ao combustível, aumenta com o azoto presente no combustível, com o excesso de ar e a temperatura.

Desta forma, de modo a perceber como pode ser realizado o controlo de NOx durante a combustão de biomassa, nomeadamente na CA5, foram selecionados apenas alguns meses em específico para cada instalação, na perspetiva de: compreender a razão porque é que em certas alturas a concentração de NOx nos gases de exaustão na CA5 ultrapassam os VEA-MTD e na CTB isso não acontece, sabendo que utilizaram o tipos de biomassa similares, e compreender também o efeito dos diferentes teores de azoto em vários tipos de biomassa, com base na análise realizada ao combustível usado na CTB.

No caso da CTB, selecionaram-se os meses de fevereiro (mês onde a biomassa foi maioritariamente adquirida a fornecedores externos), agosto e outubro de 2017 (meses onde a biomassa interna representou maior percentagem); estes períodos encontram-se rodeados por uma linha preta na Figura 4.20. Desta forma, é possível verificar a influência do teor de azoto nas emissões de NOx, e comparar os meses em que se queimou mais casca na CTB, com o que se sucede na CA5, tendo sempre a consciência das suas diferenças, essencialmente ao nível da configuração da fornalha e da finalidade de cada uma (produção de energia térmica e elétrica ou só energia elétrica).

Relativamente à CA5, foram selecionados os meses de janeiro e fevereiro de 2018. Estes meses foram selecionados pelas seguintes razões: são caracterizados por apresentarem vários dias com concentrações de NOx acima do VEA-MTD diário e devido à existência de uma interrupção nesta caldeira, para a sua manutenção entre agosto e outubro, pelo que seria ilógico analisar qualquer período antecedente. Este período encontra-se rodeado por uma linha preta na Figura 4.20.

Para o efeito, foi realizada a caracterização da biomassa típica utilizada nas duas instalações e do combustível auxiliar, analisadas as condições de operação e caracterizado o efluente gasoso à saída da chaminé.

Os dados relativos à composição e teor de humidade da biomassa florestal residual, que a empresa adquire a produtores externos, e da biomassa interna foram fornecidos pelo laboratório central do grupo *The Navigator Company* (RAIZ) e pelo laboratório do CIC. As informações das condições de operação foram recolhidas através de um sistema de base de dados da empresa “*Uniformance*” e as informações relativas ao efluente gasoso foram recolhidas através do SIAC. Estes sistemas de base de dados registam a informação instantânea do DSC (*Distributed Control System*) presente na sala de controlo e de operação da CA5 e CTB do CIC.

4.2.1. Caracterização da tipologia da biomassa

Em relação à análise imediata da biomassa, o parâmetro principal considerado foi o teor de humidade presente no biocombustível em base tal e qual ($w_{W,btq}$).

Da análise efetuada a amostras relativas aos meses escolhidos, verifica-se a existência de uma diferença significativa entre os meses, exceto o teor de humidade da casca (Tabela 4.2), com valores mais elevados a surgirem no mês de fevereiro e os mais baixos no mês de agosto. A diferença de teor de humidade da biomassa entre os meses resulta das diferenças das condições meteorológicas associadas a cada período, pois o Inverno é mais húmido e com maior precipitação do que nos meses de Verão. Desta forma a biomassa encontra-se mais húmida e com menor oportunidade de secagem ao ar no Inverno do que em meses mais quentes.

Em relação à casca, o seu teor de humidade apresenta pouca variabilidade devido ao procedimento de manuseamento na fábrica ser mais uniforme e ser armazenada em pavilhão, estando pouco tempo exposta às condições meteorológicas, ao contrário da biomassa residual florestal adquirida a fornecedores externos.

Tabela 4.2. Média mensal do teor de humidade (% em massa, base tal e qual) da biomassa externa e interna.

	$w_{W,btq}$ [%]	Biomassa externa			Biomassa interna	
		Casca Figueira da Foz (CFF)	Bicadas (Bi)	Lenho/Cepo (L/C)	Biomassa Residual Florestal/casca (BFRC)	Casca própria (CP)
2017	Fevereiro	58	47	31	57	53
	Agosto	49	28	19	27	53
	Outubro	50	28	28	32	53
2018	Janeiro	-	-	-	-	54
	Fevereiro	-	-	-	-	55

A estimativa da composição elementar do biocombustível, em base seca (bs), foi obtida com base numa média anual relativa a análises realizadas a amostras pelo laboratório do RAIZ, referentes ao ano 2017. Efetuou-se uma média anual, uma vez que a composição elementar da biomassa não apresenta uma variabilidade significativa. Na Tabela 4.3, apresenta-se a nomenclatura utilizada para representar a composição elementar dos diversos elementos químicos.

Tabela 4.3. Nomenclatura que diz respeito ao teor de vários elementos químicos relativos à composição elementar do combustível em base seca.

w_C	$kg_{\text{carbono}} \cdot kg_{\text{combustível bs}}^{-1}$
w_H	$kg_{\text{hidrogénio}} \cdot kg_{\text{combustível bs}}^{-1}$
w_O	$kg_{\text{oxigénio}} \cdot kg_{\text{combustível bs}}^{-1}$
w_N	$kg_{\text{azoto}} \cdot kg_{\text{combustível bs}}^{-1}$
w_S	$kg_{\text{enxofre}} \cdot kg_{\text{combustível bs}}^{-1}$
w_Z	$kg_{\text{cinza}} \cdot kg_{\text{combustível bs}}^{-1}$
$w_{W,bs}$	$kg_{\text{água}} \cdot kg_{\text{combustível bs}}^{-1}$

O teor de humidade do combustível em base seca é calculado a partir da seguinte equação:

$$w_{w,bs} = \frac{w_{w,btq}}{1 - w_{w,btq}}$$

Eq. 4.1

Segundo os conceitos teóricos apresentados no Capítulo 3, a oxidação do azoto presente no combustível é o processo principal pela produção de NOx durante a combustão em LFB. A Tabela 4.4 apresenta o teor de N e a restante composição elementar nos diferentes tipos de biomassa. A casca própria apresenta um teor de azoto mais baixo, pelo que, à partida, quando se utiliza este tipo de biomassa obtém-se emissões de NOx mais baixas para condições de operação da fornalha/caldeira similares.

Tabela 4.4. Composição elementar das diferentes biomassas utilizadas na CTB e CA5.

[%]	Biomassa externa			Biomassa interna	
	CFF	Bi	L/C	BFRC	CP
w_N	1,0	1,1	0,9	1,0	0,7
w_C	44,7	45,9	46,0	43,7	45,0
w_H	5,7	5,7	6,1	5,7	5,7
w_S	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
w_Z	5,2	4,9	4,9	4,8	5,2
w_O	43,4	42,4	42,1	44,8	43,4

Na Tabela 4.5 apresenta-se o PCS e o PCI dos diferentes tipos de biomassa. Estes foram calculados com base nas características elementares do biocombustível e segundo as equações presentes no Anexo A. Os diferentes tipos de biomassa apresentam PC semelhantes. No entanto, o Lenho/Cepo apresenta maior poder calorífico.

Tabela 4.5. Poder calorífico dos diferentes tipos de biomassa utilizadas nas duas caldeiras em estudo.

	Biomassa externa			Biomassa interna	
	CFF	Bi	L/C	BFRC	CP
PCS [MJ·kg _{bs} ⁻¹]	17,7	18,3	18,8	17,3	17,8
PCI [MJ·kg _{bs} ⁻¹]	16,5	17,0	17,4	16	16,6

4.2.2. Caracterização do combustível auxiliar

Para além da biomassa utilizada nas caldeiras, em algumas circunstâncias também é utilizado combustível auxiliar. No caso da CA5, pode-se utilizar fuelóleo ou gás natural nos queimadores de arranque e de carga, apesar de se utilizar maioritariamente gás natural, por motivos económicos e ambientais. O fuelóleo apresenta um custo de 15,8 €·GJ⁻¹ e o gás natural apresenta um custo de 7,52 €·GJ⁻¹ (DGEG, 2018). No caso da CTB, existe apenas a possibilidade de utilizar gás natural.

Na Tabela 4.6 apresenta-se a composição elementar do gás natural e do fuelóleo. Observa-se que os combustíveis são compostos por um teor de azoto em base seca considerável, próximo da biomassa, sendo que o fuelóleo é o que apresenta maior teor

de azoto. Assim, quando se utiliza este combustível é justificável a existência de maior concentração de NO_x nos gases de exaustão.

Tabela 4.6. Composição elementar (% massa, bs) do gás natural e do fuelóleo utilizados como combustíveis auxiliares.

[%]	W _N	W _C	W _H	W _O	W _S	W _Z	W _{W,btq}
Gás Natural	1,0	74,0	23,0	2,0	-	-	-
Fuelóleo	1,6	85,0	10,8	0,19	0,7	0,0027	13

Na Tabela 4.7 apresenta-se o PCS, PCI e a densidade (ρ) dos combustíveis auxiliares.

Tabela 4.7. Poder calorífico e densidade do combustível auxiliar.

	Gás Natural	Fuelóleo
PCS [MJ·Nm⁻³]	38,6	-
PCI	42,7 [MJ·Nm ⁻³]	41,2 [MJ·kg ⁻¹]
ρ [kg·Nm⁻³]	0,812	-

4.2.3. Comparação das condições de operação: CA5 e CTB

A monitorização das duas instalações de LFB são realizadas numa sala de controlo e operação, utilizando o DCS e um conjunto de software/hardware que permite registar e armazenar em contínuo as variáveis do processo.

A caldeira da central termoelétrica (CTB) trabalha em regime de controlo automático e tem como objetivo atingir o *SetPoint* da potência térmica de 49,75 MW_{th}. O rendimento térmico desta caldeira é de 89,9% (garantido pela empresa fornecedora, ANDRITZ). Esta potência é definida com base na potência térmica requerida pelo fluido de trabalho (vapor de água), tendo em consideração o seu rendimento térmico e, conseqüentemente, a energia dissipada.

A caldeira da central de cogeração (CA5), trabalha atualmente, em regime de controlo manual e tem como objetivo garantir a produção de vapor às condições de serviço para uso interno da fábrica, a uma pressão de 60 bar(a) e a uma temperatura de 425°C, aproximadamente.

Quando a biomassa utilizada como combustível não permite atingir a potência térmica da CTB e as condições de serviço da CA5, mencionadas anteriormente, a fornalha passa a ser alimentada por um complemento de combustível auxiliar (gás natural ou fuelóleo).

Na central de cogeração (CA5), devido à constante variação do consumo de vapor pela fábrica, que implica variações nas condições de serviço, é utilizado mais frequentemente combustível auxiliar, para compensar esta variação. O uso de combustível auxiliar permite responder mais rapidamente a estas mudanças repentinas, devido ao seu elevado poder calorífico quando comparado com a biomassa.

4.2.3.1. Temperatura do leito

Um indicador da qualidade da biomassa como combustível e da sua adequação para satisfazer a potência térmica no vapor de água, essencialmente na CTB, é a temperatura do leito da fornalha: se a temperatura no leito se encontrar dentro dos valores considerado adequados, 750°C a 900°C, é um indicador de que a biomassa apresenta qualidade suficiente para as exigências do processo. A temperatura é um parâmetro muito importante no processo de combustão, uma vez que afeta a extensão das reações, promovendo a oxidação do combustível, sendo também um parâmetro importante na formação de NOx.

Na Figura 4.21 são apresentadas as temperaturas médias observadas no leito ao longo dos meses de janeiro e fevereiro de 2018, relativos à CA5, e ao mês de agosto, relativo à CTB, analisando a influência deste parâmetro na concentração de NOx nos gases de exaustão. Os períodos de tempo em que não se encontram valores nas figuras apresentadas resultam da caldeira ter estado parada por algum motivo, por exemplo, para manutenção.

Tal como foi mencionado, em agosto, a CTB utilizou uma grande percentagem de casca interna (devido à paragem da CA5 por razões de manutenção) e casca proveniente da Figueira da Foz. Desta forma, para efeitos de cálculos, assumiu-se que, no período mencionado, ambas as fornalhas/caldeiras utilizaram o mesmo tipo de biomassa, ou seja, biomassa com características análogas (com exceção do teor de humidade). No entanto, é de salientar que os períodos em análise das duas fornalhas/caldeiras correspondem a períodos do ano diferentes, pelo que a casca pode apresentar teores de humidade distintos. Contudo, a variação do teor de humidade da casca não é muito significativa, como já foi referido.

Observando a Figura 4.21, verifica-se que a CA5 apresenta um perfil de temperatura que flutua muito ao longo do tempo. Apresenta uma variação entre 700°C e 870°C, apesar de se verificar também dois dias em que a temperatura atingiu valores inferiores a 700°C. No entanto, são considerados dias atípicos. Por norma, quando se verifica temperaturas do leito inferiores a 700°C significa que ocorreu algum problema no fornecimento da biomassa (por exemplo, encravamentos da biomassa ao longo do tapete transportador de biomassa, devido a uma ineficiência no pré-tratamento da

biomassa (na trituração), ou outros problemas no sistema, surgindo a necessidade de aumentar o caudal do combustível auxiliar (gás natural ou fuelóleo).

As flutuações de temperatura observadas nesta caldeira são justificadas, principalmente, pelas seguintes razões:

- Trabalhar em modo manual por diferentes operadores;
- Consumo variável de vapor associada à CA5 que provoca alterações na pressão de serviço da caldeira, devido à abertura ou fecho da válvula de vapor de forma descontínua e de modo a compensar essa variação, por vezes, diminui-se ou aumenta-se a velocidade do parafuso de alimentação de biomassa, consoante a necessidade, podendo diminuir ou aumentar a temperatura do leito;
- A existência periódica de encravamentos da biomassa ao longo do tapete transportador de biomassa até ao silo diário de biomassa da CA5, originando falhas na alimentação à fornalha.

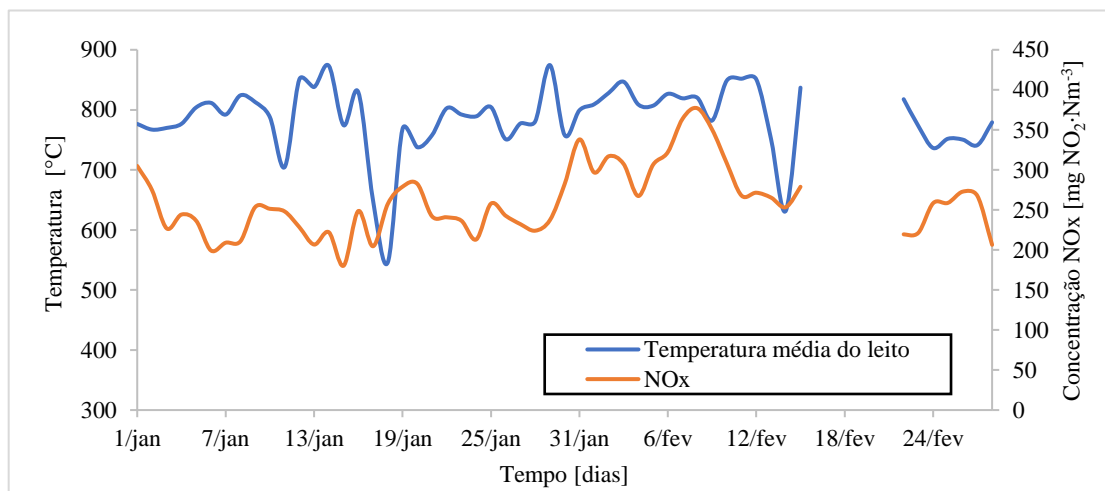


Figura 4.21. Comparação entre o perfil diário da temperatura do leito [°C] com a concentração de NOx nos gases de combustão (como mgNO₂·Nm⁻³, corrigida para 6% vO₂ e gases secos) ao longo do tempo, na CA5.

No caso da CTB, verifica-se um regime de operação bastante mais estável, existindo variações de temperatura entre 750°C e 820°C. Isto acontece, porque a fornalha/caldeira trabalha em modo automático e não está dependente do consumo de vapor pela fábrica. As flutuações observadas nalguns parâmetros de operação estão muitas vezes associadas à variação do teor de humidade e composição do combustível. No entanto, para uma análise detalhada desta questão é necessário um conjunto de informação, como por exemplo, dados diários sobre as características da biomassa, o que não está disponível. E este assunto já foi analisado num outro trabalho relacionado com a operação da CTB (Sobrinho,2016). O teor de humidade presente na biomassa tem elevado impacto na quantidade de energia térmica disponível na fornalha, porque

uma fração da energia química será consumida para vaporizar a água líquida presente no combustível. Esta energia será convertida em calor latente nos gases de combustão e será perdida, pois esta instalação não tem integrado uma unidade de recuperação de calor latente. Desta forma, teores de humidades diferentes influenciam as temperaturas do leito.

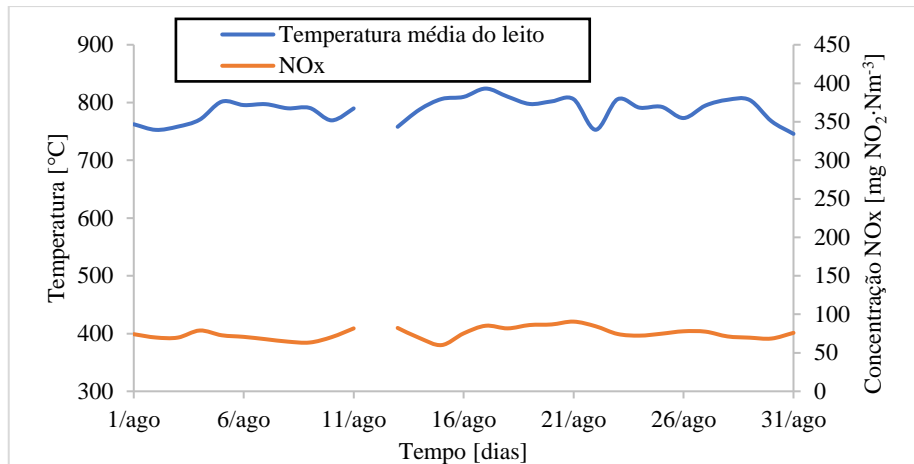


Figura 4.22. Comparação entre o perfil diário da temperatura do leito [°C] com a concentração de NOx nos gases de combustão (como mgNO₂·Nm⁻³, corrigido para 6%v O₂ e gases secos) ao longo do mês de agosto na CTB.

De uma forma geral, verifica-se que as temperaturas do leito nunca ultrapassam os 900°C, pelo que, em princípio, a formação de *thermal*-NO não deverá ser relevante. No entanto, de modo a averiguar se existe formação de *thermal*-NO, seria fundamental existir monitorização desta variável (temperatura) ao longo da câmara de combustão, particularmente na zona *splash* (acima do leito) e em locais próximos dos queimadores, porque são zonas mais reativas, e, por isso, onde podem ocorrer temperaturas mais elevadas.

No entanto, com base nos conceitos teóricos analisados, quando a temperatura aumenta a emissão de NOx associada ao combustível também aumenta, até a um ponto em que todos os intermediários foram convertidos em NOx, N₂O ou N₂. No entanto observando as Figuras 4.21 e 4.22 verifica-se que o NOx não aumenta sempre com a temperatura.

4.2.3.2. Velocidade de fluidização e altura do leito

Outro parâmetro importante que afeta a eficiência da combustão da biomassa é a velocidade de fluidização, uma vez que esta afeta a mistura ar/combustível e o tempo de residência dos gases e partículas na câmara de combustão. A velocidade de fluidização pode ser calculada segundo a Eq.C.1. (Anexo C) e deve ser mantida num valor da ordem de 2 a 10 vezes superior à velocidade mínima de fluidização.

A velocidade mínima de fluidização é determinada com base nas propriedades das partículas e do escoamento gasoso (Tarelho, 2017). A velocidade mínima de fluidização pode ser determinada de acordo com o procedimento indicado no Anexo C, Eq.C.2 (Basu, 2006). E, de modo a proceder a este cálculo, utilizou-se valores médios dos meses em análise para as duas caldeiras, relativo à fração de cada componente do gás seco de combustão (tendo por base os dados fornecidos da caracterização do efluente), a temperatura de serviço (considerada a temperatura média do leito) e a pressão de serviço (considerada igual à pressão atmosférica, por falta de informação, apesar de esta ser ligeiramente superior para superar a perda de carga ao longo da câmara de combustão) (ver Tabela 4.8). Para além disto, a areia utilizada nas duas caldeiras apresenta uma densidade da partícula de $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e um diâmetro médio das partículas aproximadamente $750 \mu\text{m}$.

Tabela 4.8. Valores médios de algumas variáveis para o cálculo da velocidade mínima de fluidização.

Variáveis	Unidades	CA5	CTB
y_{O_2}	$[\text{kmol}_{O_2}\cdot\text{kmol}_{\text{gás seco}}^{-1}]$	0,11829	0,08045
y_{CO_2}	$[\text{kmol}_{CO_2}\cdot\text{kmol}_{\text{gás seco}}^{-1}]$	0,08369	0,12575
y_{CO}	$[\text{kmol}_{CO}\cdot\text{kmol}_{\text{gás seco}}^{-1}]$	0,00009	0,00010
y_{NO_2}	$[\text{kmol}_{NO_2}\cdot\text{kmol}_{\text{gás seco}}^{-1}]$	0,00008	0,00002
y_{N_2}	$[\text{kmol}_{O_2}\cdot\text{kmol}_{\text{gás seco}}^{-1}]$	0,79785	0,79367
M_{ga}	$[\text{kg}_{\text{gás seco}}\cdot\text{kmol}_{\text{gás seco}}^{-1}]$	29,81	30,33
P_s	[Pa]	$1,013\cdot 10^5$	
T_s	[K]	1059	1060

Aplicando o procedimento indicado no Anexo C, obteve-se uma velocidade mínima de fluidização igual a $0,22 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, semelhante para as duas fornalhas/caldeiras.

As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam a comparação entre perfil médio diário da altura de fluidização do leito, da velocidade de fluidização e a concentração de NOx nos gases de exaustão ao longo do tempo na CA5 e na CTB.

A altura do leito da CA5 varia em média entre 0,5 e 0,68 m e a velocidade de fluidização entre $0,7$ e $1,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Entre 13 e 20 de janeiro, verificou-se uma relação entre a altura do leito e da velocidade de fluidização nas emissões de NOx: quando a altura do leito e a velocidade diminuem, a emissão de NOx também diminui. No entanto, neste período a temperatura do leito também variou consideravelmente (Figura 4.21), podendo estar relacionado com o consumo de biocombustível, o que

também pode influenciar as emissões de NOx (Figura 4.25). No entanto, nos outros períodos não se verifica influência destas duas variáveis nas emissões de NOx, pelo que, este composto poderá estar dependente de outras variáveis, como por exemplo a relação ar/combustível, que será analisado mais à frente.

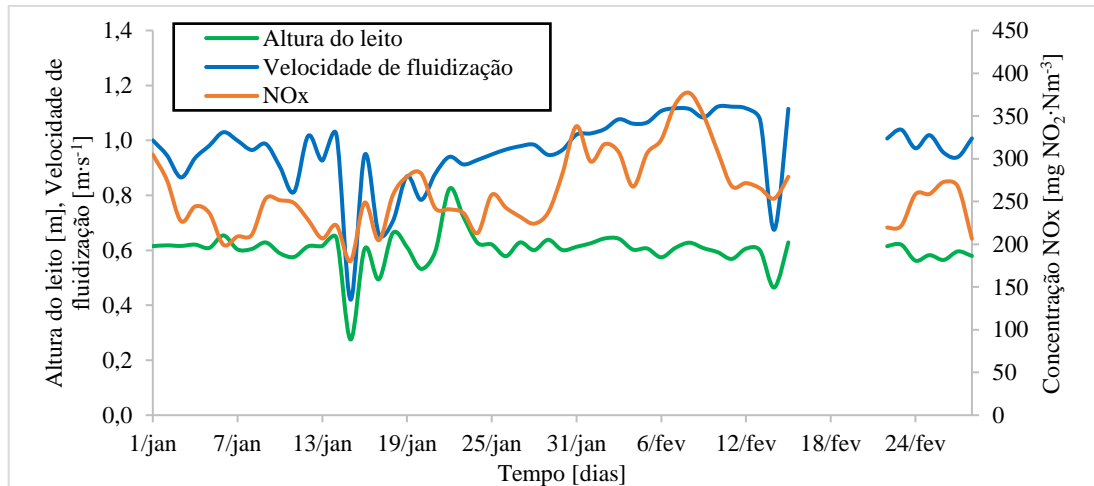


Figura 4.23. Comparação entre o perfil diário de altura [m] e da velocidade [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] de fluidização do leito e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6% v O_2 e gases secos) ao longo do tempo na CA5.

A altura do leito na CTB varia entre 0,26 e 0,5 m e a velocidade de fluidização do leito é aproximadamente constante, entre 0,9 e 1,2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Esta velocidade encontra-se na gama de típica para uma tecnologia LFB (entre 1,0 a 2,0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, secção 2.4). De forma geral, observa-se que a CTB apresenta alturas do leito inferiores e velocidades de fluidização superiores ao observado na CA5.

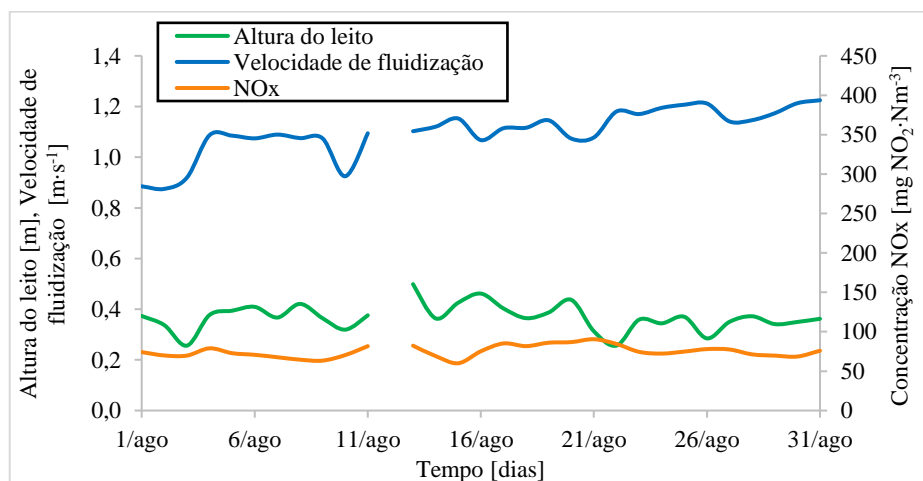


Figura 4.24. Comparação entre o perfil diário de altura [m] e da velocidade [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] de fluidização do leito e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2\cdot\text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6% v O_2 e gases secos) ao longo do tempo, no mês de agosto, na CTB.

4.2.3.3. Consumo de combustíveis

De acordo com a qualidade da biomassa poderá existir um aumento ou diminuição da velocidade dos parafusos sem-fim de alimentação da biomassa e um consumo de combustíveis auxiliares de forma a atingir as condições pretendidas em cada fornalha. No caso da CTB, este processo é controlado de forma automática, mas na CA5 o procedimento é realizado manualmente. Se a qualidade da biomassa é inferior, as velocidades dos parafusos sem-fim são incrementadas, de forma a fornecer um caudal superior de biomassa e se este caudal não for suficiente, então é acionado o combustível auxiliar. No entanto, existe alguma dificuldade em conhecer com elevado nível de detalhe o caudal mássico de biomassa que está a ser alimentado em cada instante à fornalha/caldeira.

Uma forma de estimar o caudal de biomassa alimentado à caldeira é através da pesagem efetuada em balanças existentes no tapete transportador de biomassa que alimenta o silo diário. No entanto, apenas existe uma balança no tapete transportador de biomassa proveniente do armazém da CTB (Figura 4.14). Pelo que, quando se alimenta biomassa através do tapete transportador de biomassa proveniente do silo da CA5 (com casca produzida no processo de descasque de eucalipto na unidade industrial), não existe forma de pesar essa biomassa consumida.

Desta forma, de modo a obter estimativas do caudal mássico total diário de biomassa alimentado às caldeiras, foi necessário recorrer a métodos de cálculo de acordo com a informação disponível para cada uma.

No caso da CTB, recorreu-se a um balanço de massa elementar ao carbono (BMEC). O modelo de cálculo é apresentado no anexo D e baseia-se na unidade de massa de combustível a reagir expresso em base seca, baseada na metodologia de Matos (2016) e Tarelho (2017).

No caso da CA5, foi necessário recorrer a uma metodologia de cálculo envolvendo um balanço de energia térmica global (BETG) (ver metodologia apresentada no Anexo D.2), assumindo uma eficiência térmica nominal de 85% (este valor foi assumido com base em testes realizados à caldeira pela empresa fornecedora, *Metso*), esta metodologia é utilizada internamente pela empresa. Recorreu-se a este método devido à inexistência de medição de caudal contínuo na chaminé da instalação, existindo apenas medições esporádicas realizadas por empresas externas. As medições esporádicas não representam as variações de caudais diários, uma vez que os caudais de exaustão estão muito dependentes da quantidade de ar injetado na caldeira e tipo de combustível utilizado. No caso da CTB, existe medição contínua do caudal de gases de combustão na chaminé, pelo que foi possível recorrer ao método do balanço elementar ao carbono.

No entanto, o método aplicado à CA5 pode integrar um erro de cálculo considerável, uma vez que nem sempre é possível atingir a eficiência térmica nominal da caldeira, podendo, desta forma, obter um resultado de caudal mássico de biomassa inferior ao real, e, portanto, gerando alguma incerteza na análise adequada de outras variáveis, como por exemplo, a razão estequiométrica de ar, que é um fator muito importante na avaliação da emissão de NOx.

Para a elaboração do relatório estatístico mensal (REM) do CIC, a empresa também recorre à aplicação de uma metodologia baseada na eficiência energética para o cálculo do caudal de biomassa quando este não é possível de ser determinado através da pesagem.

De modo a colocar em evidência o facto de que através das duas metodologias pode-se obter resultados diferentes, foi estimado também o caudal de biomassa para os meses em análise da CTB, através do BETG e comparado com os valores obtidos por BMEC (Tabela 4.9).

Tabela 4.9. Comparação do método BMEC e do BETG aplicado à CTB.

	Método – BMEC		Método – BETG		Diferença caudal biomassa [%]
	Caudal biomassa [ton btq·mês ⁻¹]	$\eta_{th_calculada}$ [%]	Caudal biomassa [ton btq·mês ⁻¹]	$\eta_{th_assumida}$ [%]	
Agosto	17838	79,3	15078	89,0	15,5
Outubro	13341	88,4	13306		0,2

O caudal de biomassa calculado através do balanço de massa elementar ao carbono é obtido em base seca, no entanto, de modo a comparar os dois métodos, foi necessário realizar o cálculo do caudal de biomassa em base tal e qual (btq) ou base húmida. Para se proceder a esse cálculo determinou-se o teor de humidade da biomassa (ver Anexo F). Analisando a Tabela 4.9, é possível verificar uma diferença entre os valores de caudais de biomassa mensais calculados pelos dois métodos. No mês de agosto, observa-se uma diferença considerável, cerca de 16%. Já no mês de outubro verifica-se uma diferença de 0,2%, portanto, neste caso os métodos dão resultados análogos. Esta diferença é devida, principalmente, por se assumir uma eficiência térmica no caso do método BETG, tal como já foi mencionado. No entanto, a eficiência térmica calculada através do método BMEC para o mês de agosto parece ser inferior aos valores típicos para este tipo de fornalhas/caldeiras, o que faz com que exista uma diferença maior entre os dois métodos. Isto pode ter sido causado também por alguma incerteza na medição de caudal de gases de exaustão ou respetiva composição na

chaminé. No entanto, no mês seguinte também existiu uma renovação de uma pequena parte do refratário da caldeira, pelo que é normal que exista uma eficiência superior nos meses seguintes (mas não seria razão para uma diferença tão elevada).

O método BMEC coloca-se como método de cálculo do caudal de biomassa mais adequado quando existe uma medição correta do caudal e composição dos gases de combustão, mas, é necessário existir uma manutenção regular do sistema de monitorização do caudal e composição dos gases de combustão.

Relativamente aos combustíveis auxiliares, o *software* (DCS) permite registar os dados instantâneos de consumo nas duas caldeiras. Nas Figuras 4.25 e 4.26, é apresentado o perfil médio de consumo de biomassa, do combustível auxiliar nas duas caldeiras e o perfil de concentração média de NOx nos gases de exaustão.

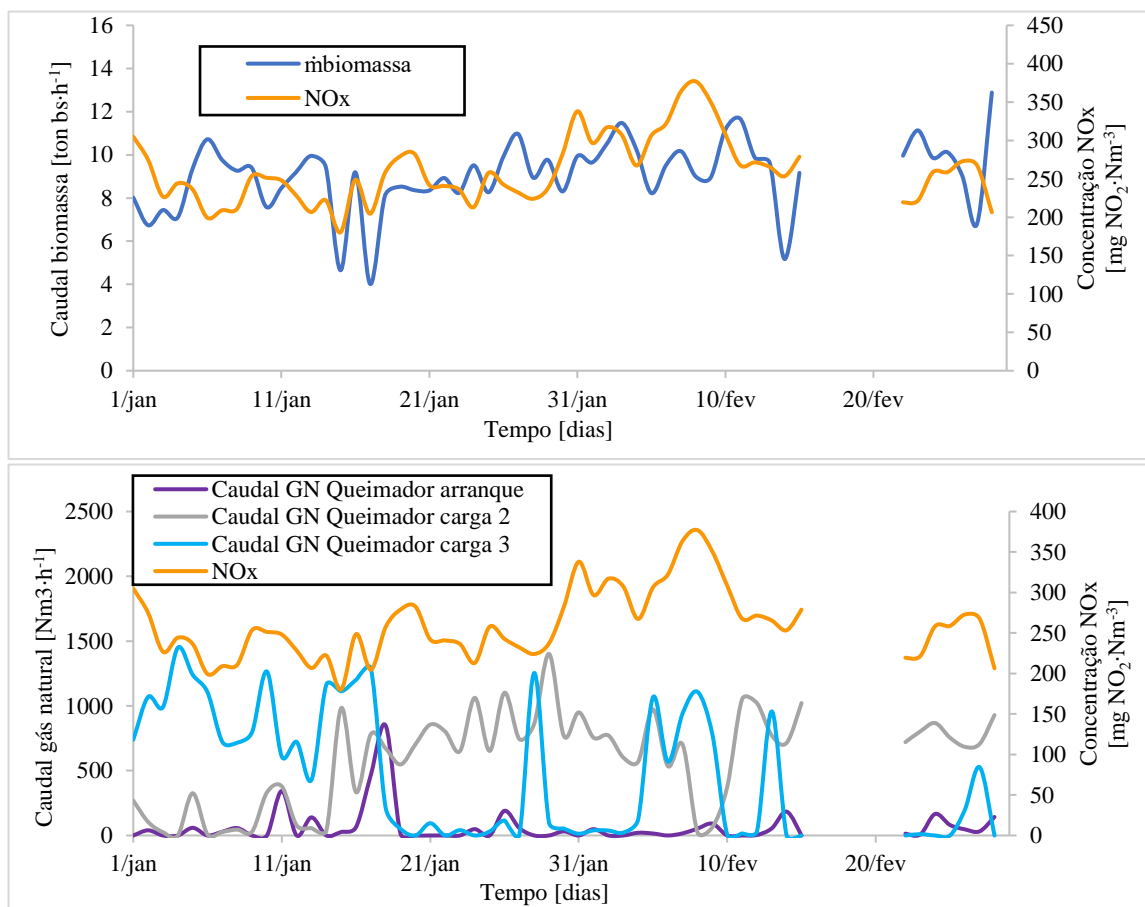


Figura 4.25. Comparação entre o perfil diário de caudal de biomassa [ton_{bs}·h⁻¹] e combustível auxiliar [Nm³·h⁻¹] e a concentração de NOx nos gases de combustão (como mgNO₂·Nm⁻³, corrigida para 6% v O₂ e gases secos) ao longo do tempo na CA5.

É possível verificar, mais uma vez, as flutuações das condições de operação da CA5. Para além disto, observa-se que existe um consumo significativo de gás natural ao longo do tempo, observando-se também que a CA5 nunca opera só com biomassa. Um dos motivos porque isto acontece é o facto de a biomassa utilizada apresentar uma

densidade baixa e uma humidade elevada e a caldeira ter uma altura demasiada baixa, que origina um tempo de residência dos gases de combustão baixo, não existindo tempo suficiente para ocorrer a oxidação completa da biomassa. Desta forma, a utilização do gás natural na zona do *freeboard* permite completar processo de combustão, diminuindo, assim, a emissão de CO. Outro motivo que leva ao uso de gás natural é a existência de grandes flutuações no consumo de vapor de processo na fábrica, como já foi referido.

Observa-se também, para o mesmo período mencionado na subsecção anterior (entre 13 e 20 janeiro), que quando o caudal de biomassa aumenta, a emissão de NOx também aumenta e vice-versa. No entanto, existem outros períodos em que isso não é tão evidente, podendo estar relacionado com outras variáveis, como a razão estequiométrica de ar, que será analisada de seguida.

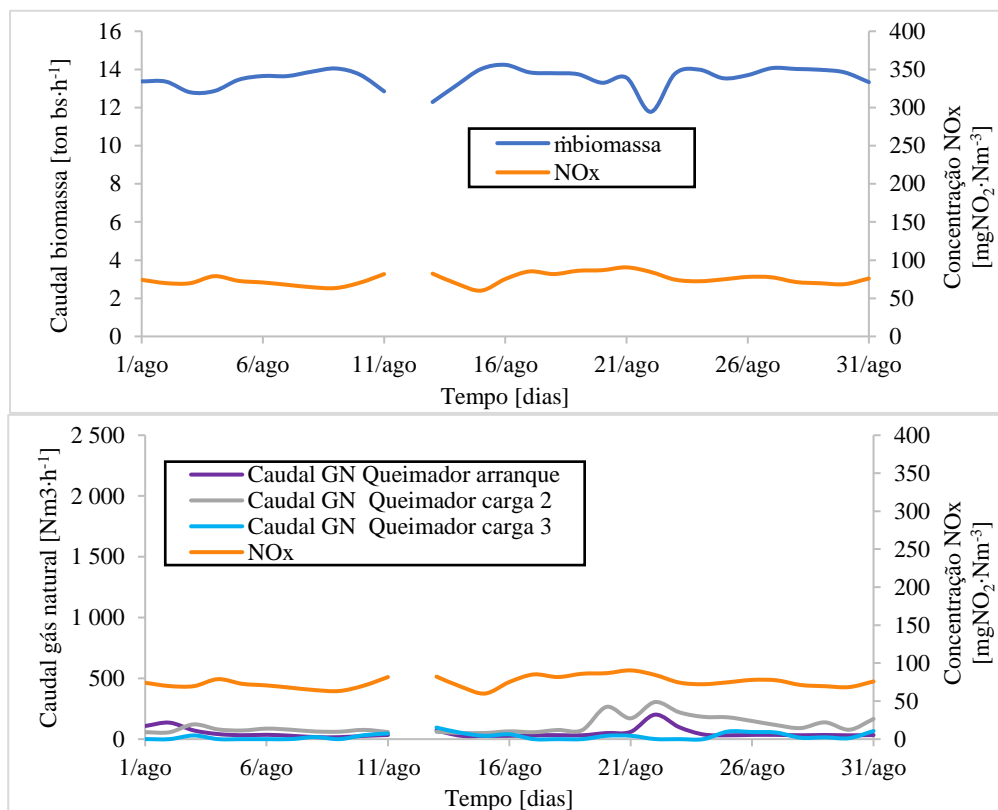


Figura 4.26. Comparação entre o perfil diário de caudal de biomassa [ton_{bs}·h⁻¹] e do combustível auxiliar [Nm³·h⁻¹] e a concentração de NOx nos gases de combustão (como mgNO₂·Nm⁻³, corrigida para 6% v O₂ e gases secos) ao longo do tempo na CTB.

Relativamente a CTB, esta apresenta uma altura superior, permitindo um tempo de residência maior dos gases na fornalha, contribuindo, assim, para a ocorrência de uma combustão completa. Desta forma, existem períodos em que a caldeira opera sem gás natural, uma vez que só utiliza este combustível quando ocorrem interrupções na

alimentação de biomassa ou quando a qualidade da biomassa não é suficiente para atingir a potência térmica de serviço.

De uma forma geral, observa-se que quando existe uma diminuição de consumo de biomassa, existe um aumento de consumo de gás natural nas duas instalações.

4.2.3.4. Razão estequiométrica de ar

Uma forma de diminuir a produção de inqueimados é aumentar a relação ar/combustível para além da quantidade estequiométrica. A variável operacional que expressa esta relação denomina-se de razão estequiométrica de ar (r). Este parâmetro foi calculado de acordo com a metodologia apresentada no Anexo E.

Segundo van Loo & Koppejan (2008) e Vicente *et al* (2016), uma tecnologia LFB permite obter baixas emissões de CO e de NO_x, com baixa razão estequiométrica de ar, entre 1,2 e 1,3.

Para possibilitar o cálculo da razão estequiometria de ar, é importante considerar a composição elementar (fração mássica) de CHONS do combustível, bem como o teor em humidade e em cinzas, apresentada na secção 4.2.1 e 4.2.2.

Para se efetuar os cálculos foi necessário ter em conta alguns aspetos:

- Considerou-se ar seco, e as condições de referência (P_0 e T_0) e composição do ar presentes na Tabela A.1 do anexo A;
- Uma razão de mistura (W_{VA} , $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}_{\text{ar seco}}^{-1}$) de 0,0076 para o ar atmosférico, determinada a partir do diagrama psicométrico em função da temperatura média ($T_m = 15^\circ\text{C}$) e da humidade relativa do ar ($HR = 70\%$) da zona de Aveiro.

Tendo por base a metodologia de cálculo apresentada no Anexo E, foi necessário determinar o caudal mássico do combustível alimentado às caldeiras para possibilitar o cálculo de r . O caudal mássico do combustível envolve a soma de todos os caudais de diferentes combustíveis utilizados (Eq.E.2.1). Estes cálculos já foram explicados na secção anterior.

Nas Figuras 4.27 e 4.28 é possível visualizar a razão estequiométrica do ar total (razão ar total/combustível), a razão estequiométrica associada ao ar de fluidização (razão ar fluidização/biomassa, ou seja, a razão estequiométrica do primeiro estágio) e a relação com a presença de NO_x no gás de combustão ao longo do tempo nas duas caldeiras. A razão estequiométrica do ar total envolve todo o ar injetado na câmara de combustão: ar de fluidização (ar primário mais gás de combustão recirculado) + ar secundário (ar injetado diretamente na câmara de combustão na zona secundária mais o ar injetado juntamente com o combustível no queimador de arranque) + ar terciário (ar injetado diretamente na câmara de combustão na zona terciária mais o ar injetado juntamente com os combustíveis auxiliares nos queimadores de carga). A razão estequiométrica de ar de fluidização envolve o ar primário mais o gás de recirculação.

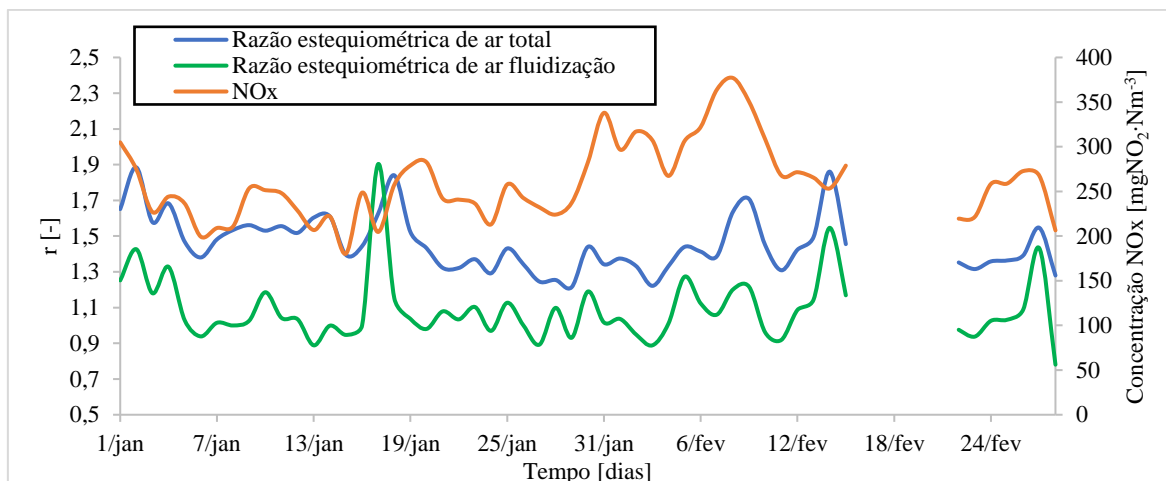


Figura 4.27. Comparação entre o perfil diário de razão estequiométrica de ar de fluidização (razão estequiométrica do primeiro estágio) e de ar total, com a concentração de NOx nos gases de combustão (expressa como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6% v O_2 e gases secos) ao longo do tempo na CA5.

Pela análise da Figura 4.27, observa-se claramente a influência da razão de ar estequiométrica nas emissões de NOx. Na maioria das vezes, quando a razão de ar/combustível e ar/biomassa aumenta, a concentração de NOx nos gases de combustão também aumenta e vice-versa. Segundo *European Commission* (2016), na fornalha deverá existir uma zona de combustão primária deficitária em oxigénio de modo a inibir a conversão do azoto do combustível em NOx, no entanto, na maior parte do período de operação analisado na Figura 4.27 isso não se verifica, o que poderá ter levado a uma maior oxidação do azoto do combustível e, consequentemente, a uma maior emissão de NOx. De facto, na maioria das situações em que se observa uma razão estequiométrica de ar de fluidização inferior a 1, a concentração de NOx nos gases de combustão é inferior ao VEA-MTD diário. Verifica-se que também existiu um dia em que a razão estequiométrica de ar de fluidização foi superior à razão estequiométrica de ar total. Isto aconteceu devido a um consumo elevado de ar de fluidização para um baixo consumo de biomassa e um elevado consumo de gás natural (ver Figura 4.25), sendo considerado um dia atípico.

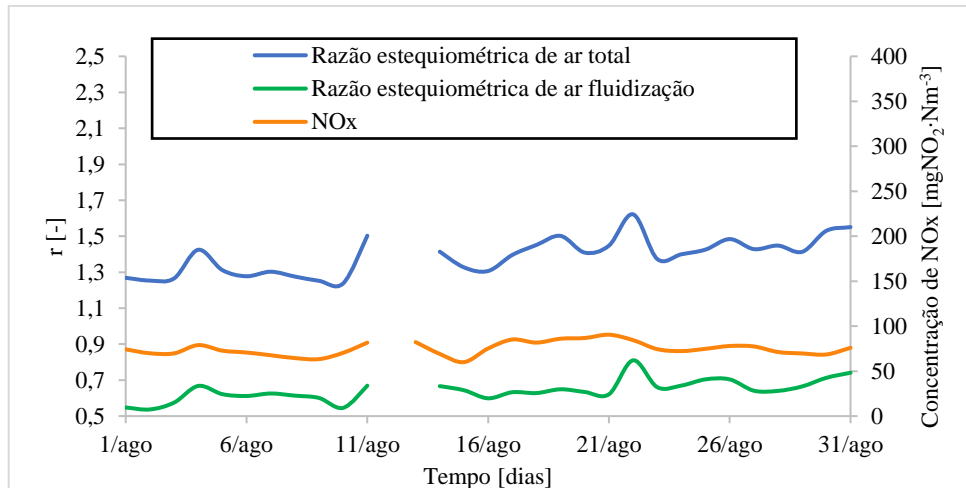


Figura 4.28. Comparação entre o perfil diário de razão estequiométrica de ar de fluidização e de ar total e a concentração de NOx nos gases de combustão (como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigida para 6% v O_2 e gás seco) ao longo do tempo na CTB.

Através da Figura 4.28, verifica-se que existe um maior controlo da razão estequiométrica ao longo do tempo e uma menor razão estequiométrica de ar na CTB quando comparado com o que sucede na CA5. Existe sempre a criação de uma zona primária sub-estequiométrica, por isso, justifica-se a menor emissão de NOx nesta fornalha/caldeira, quando comparada com a CA5. Observa-se ainda ligeiros aumentos e diminuições na concentração de NOx nos gases de combustão, com o aumento ou diminuição da razão estequiométrica de ar, respetivamente.

Não obstante, através da informação apresentada não é possível concluir se a razão estequiométrica de ar de fluidização tem maior impacto na formação de NOx, relativamente à razão estequiométrica do ar total.

Para além disto, é possível ainda visualizar nas Figuras 4.29 e 4.30, a fração mássica de oxigénio presente no gás de recirculação face ao O_2 presente no ar de fluidização (O_2 no ar primário mais O_2 no gás de recirculação).

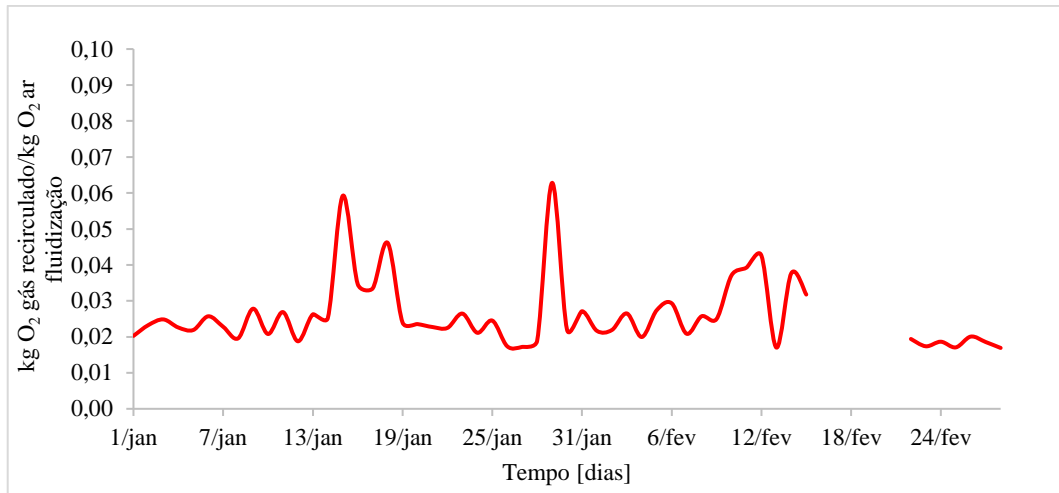


Figura 4.29. Fração mássica entre o oxigénio presente no gás recirculado e o oxigénio total presente no ar de fluidização [$\text{kgO}_2 \text{ gás recirculado} \cdot \text{kgO}_2 \text{ ar de fluidização}^{-1}$], ao longo do tempo na CA5.

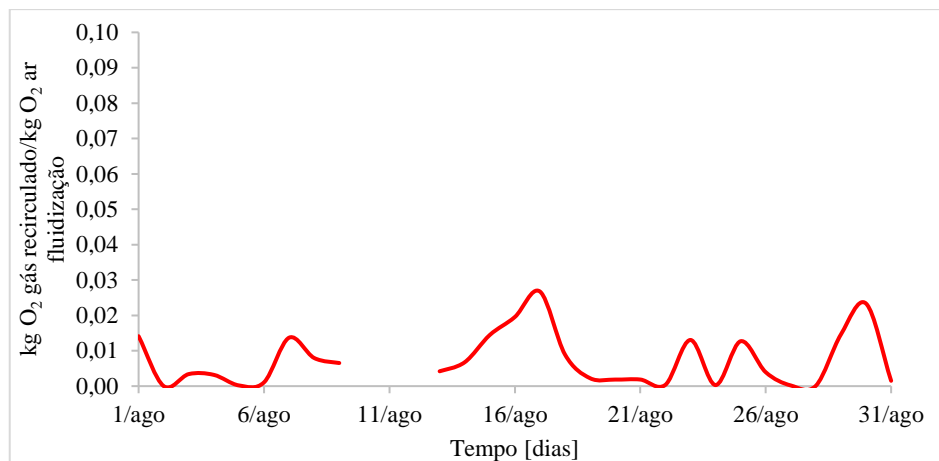


Figura 4.30. Fração mássica entre o oxigénio presente no gás recirculado e o oxigénio total presente no ar de fluidização [$\text{kgO}_2 \text{ gás recirculado} \cdot \text{kgO}_2 \text{ ar de fluidização}^{-1}$], ao longo do tempo na CTB.

Verifica-se que nas duas caldeiras o gás de recirculação não apresenta uma fração significativa, e com valores sempre abaixo de 0,06.

4.2.3.5. Repartição de ar por estágios

A repartição de ar por estágios é uma medida primária pouco dispendiosa de redução de emissão de NOx e tem como objetivo iniciar a combustão em condições sub-estequiométricas e adicionar o restante ar numa localização posterior da câmara de combustão, em estágios, de modo a garantir o excesso de ar necessário para uma combustão mais eficiente.

As Figuras 4.31 e 4.32, apresentam a repartição de ar por estágios ao longo do tempo durante a combustão na CA5 e CTB. O primeiro estágio inclui o ar primário

mais o gás de combustão recirculado. O segundo estágio inclui o ar secundário injetado diretamente na câmara de combustão mais o ar injetado no queimador de arranque e o terceiro estágio inclui o ar terciário injetado diretamente na câmara de combustão mais o ar injetado nos queimadores de arranque (2 e 3).

Verifica-se, mais uma vez, pelos motivos já especificados, uma repartição de ar muito mais uniforme ao longo do tempo na caldeira da CTB do que na caldeira da CA5.

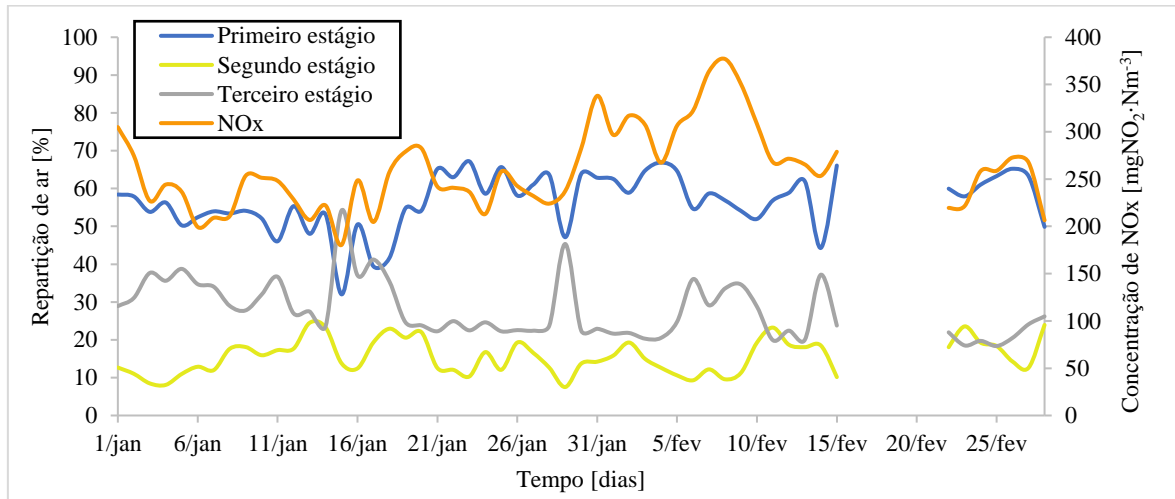


Figura 4.31. Comparação entre a repartição de ar por estágios [%] na câmara de combustão e a concentração de NOx nos gases de combustão (como mgNO₂·Nm⁻³, corrigida para 6% v O₂ e gases secos) ao longo do tempo na CA5.

Pela análise da Figura 4.31, observa-se que a repartição do ar na CA5 varia mais entre o primeiro estágio e o terceiro estágio. Na maior parte das vezes, quando a percentagem do primeiro estágio diminui, a percentagem do terceiro estágio aumenta e vice-versa. Isto está relacionado com a utilização do combustível auxiliar nos queimadores de arranque, onde o controlo do ar nos queimadores é realizado em modo cascata. Quando se aumenta manualmente os caudais de combustível nos queimadores auxiliares, os caudais de ar também irão aumentar de forma a fornecer a razão ar estequiométrica definida pelo procedimento de operação da instalação (ver também Figura 4.25).

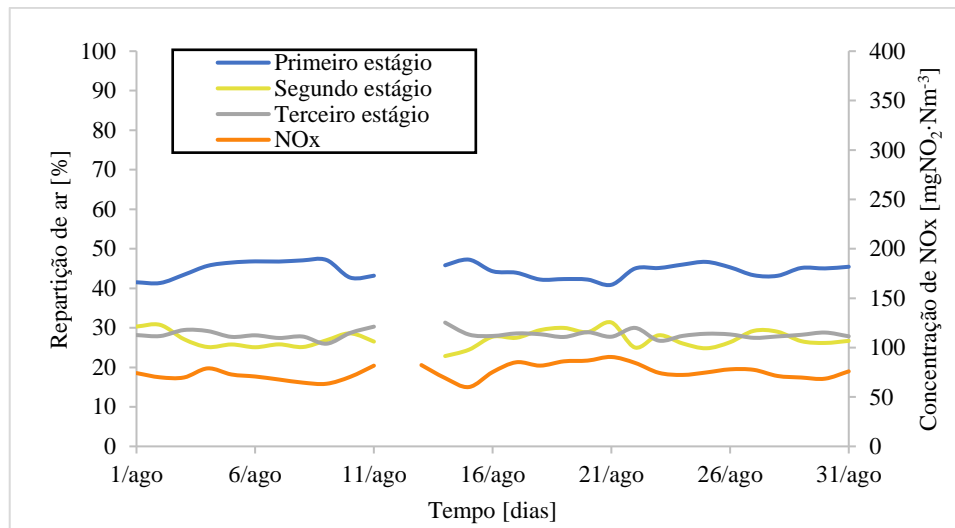


Figura 4.32. Comparação entre a repartição de ar por estágios [%] na câmara de combustão e a concentração de NOx nos gases de combustão (como mgNO₂·Nm⁻³, corrigida a 6% v O₂ e gases secos) ao longo do tempo na CTB.

Relativamente à Figura 4.32, verificam-se apenas pequenas variações na repartição de ar, quando existem consumos de gás natural (ver Figura 4.26). Como na maior parte do tempo não existe consumo de gás natural, a repartição do ar é mantida constante. Desta forma, nesta caldeira é possível controlar mais eficazmente a formação de NOx, podendo apenas existir variações provocados pela alteração da tipologia de biomassa ou pela existência de algum problema na instalação, que implique algum tipo de manutenção e seja necessário realizar alterações no sistema durante esse período.

4.2.3.6. Produção de vapor de alta pressão

A CA5 apresenta potência térmica nominal de 67,1 MW_{th} que corresponde a um caudal de vapor de 90 ton·h⁻¹, a uma temperatura média de 425°C e a uma pressão de 63 bar(a). A Figura 4.33 apresenta o perfil médio diário do caudal de vapor produzido à pressão de vapor na CA5.

A CTB apresenta uma potência térmica nominal de 49,75 MW_{th}, que corresponde a um caudal de vapor de 57,6 ton·h⁻¹ a uma temperatura média de 472°C e a uma pressão de 93bar(a). A Figura 4.34 apresenta o perfil médio diário do caudal de vapor produzido à pressão de vapor. Esta caldeira trabalha quase sempre próximo da sua carga nominal.

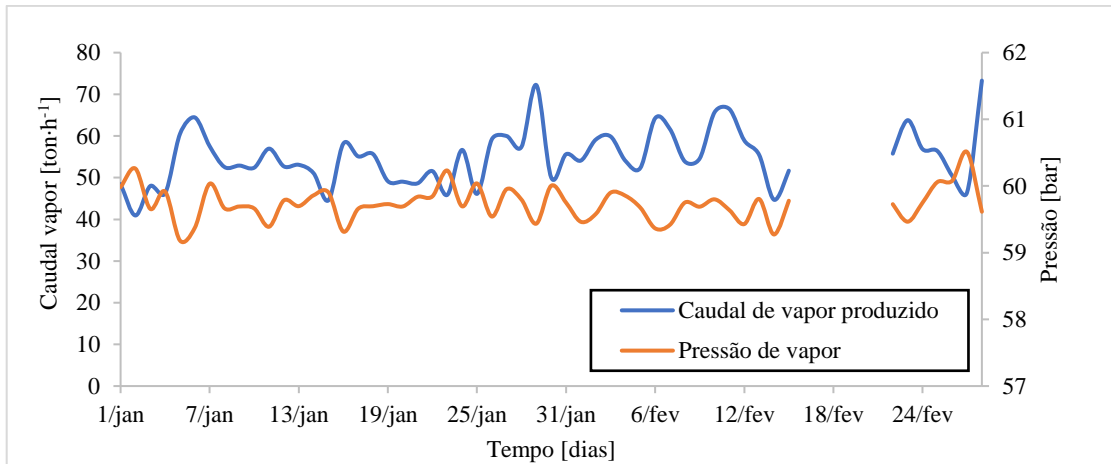


Figura 4.33. Perfil de caudal mássico de vapor [ton·h⁻¹] e da pressão de serviço [bar] durante a combustão na CA5.

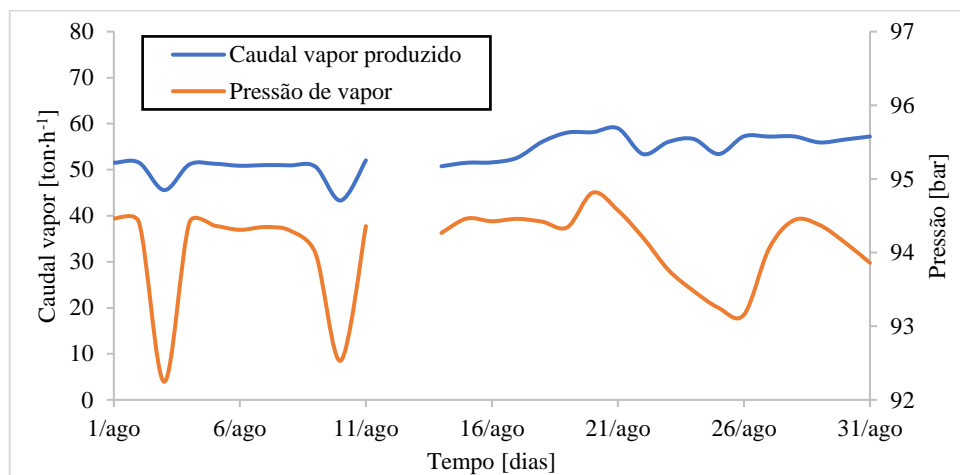


Figura 4.34. Perfil de caudal mássico de vapor [ton·h⁻¹] e de pressão de serviço [bar] durante a combustão no mês de agosto na CTB.

Da Figura 4.33 é possível observar que o caudal de vapor na CA5 apresenta flutuações significativas ao longo do tempo. Isto porque, o ponto de medição de caudal de vapor de alta desta caldeira, encontra-se a jusante de alguns pontos onde é realizada extração de vapor destinado a algumas operações na fábrica.

Já a CTB (Figura 4.34) apresenta uma produção de vapor relativamente uniforme ao longo do tempo, uma vez que esta apenas tem como objetivo produzir vapor para uma turbina que alimenta um gerador de energia elétrica, a qual é injetada na rede nacional e não está dependente do consumo de vapor na fábrica.

4.2.3.7. Caracterização do efluente gasoso

À saída da chaminé das duas caldeiras, realizam-se medições contínuas de concentração de NO_x, SO₂, partículas, CO, CO₂ e O₂ nos gases de exaustão. Estas medições são monitorizadas em DSC (*Distributed Control System*) na sala de controlo

e operação da CA5 e CTB do CIC e reportadas para o SIAC. No caso da CTB, existe ainda a medição contínua do caudal de gás de exaustão, temperatura e pressão. Na Tabela 4.10 apresenta-se o método de análise, o fabricante e o respetivo modelo do analisador utilizado na medição dos gases de combustão nas duas caldeiras.

Tabela 4.10. Método de análise dos gases de combustão, na CA5 e na CTB.

	Parâmetro	Método/Princípio de medição	Fabricante	Modelo
CA5	SO ₂ , NO _x , CO, CO ₂ , O ₂	Extrativo/NDIR (<i>Non-Dispersive Infrared Absorption</i>)	ABB	URAS 14
	Partículas	Transmissão ótica de luz visível	DURAG	D-R 290
CTB	SO ₂ , NO _x , CO, CO ₂	Extrativo/NDIR (<i>Non-Dispersive Infrared Absorption</i>)	ABB	URAS 14
	O ₂	Paramagnético	ABB	MAGNOS 206
	Partículas	Transmissão ótica de luz visível	DURAG	D-R 290
	P, T e caudal	-	ABB	2600T-265DS-AMK

Na Figura 4.35 são apresentados perfis de concentração média diária de NO_x, SO₂, partículas e CO nos gases de exaustão ao longo do tempo, durante o período selecionado relativo à CA5. Verifica-se que a concentração de SO₂ nos gases de exaustão é muito baixa, inferior a 12 mg·Nm⁻³, o que se justifica devido ao baixo teor de enxofre presente na casca de eucalipto e no gás natural usados como combustíveis (Tabela 4.4 e 4.6).

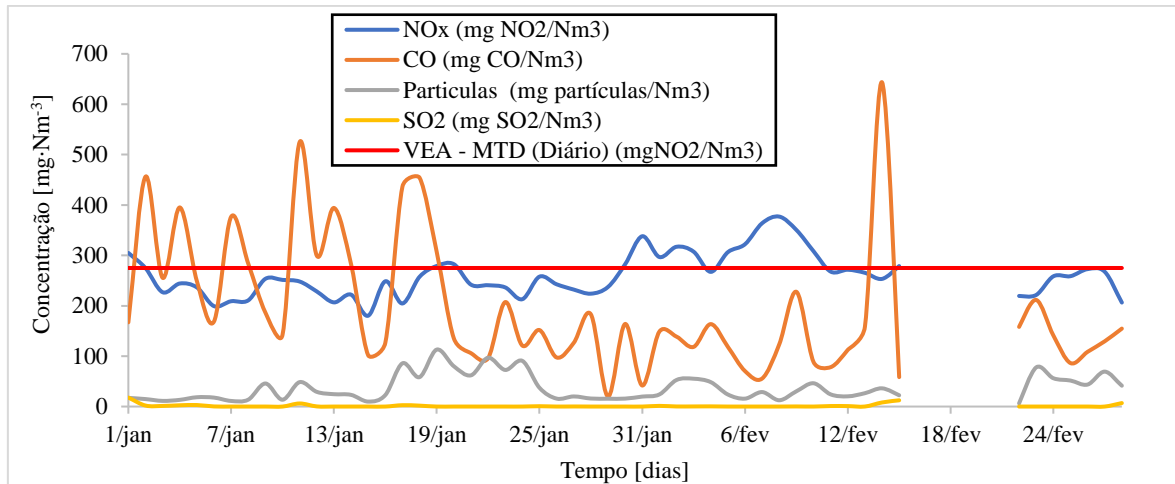


Figura 4.35. Concentração média diária de NOx (expressa como $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$), de CO [$\text{mgCO} \cdot \text{Nm}^{-3}$], de SO2 [$\text{mgSO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$] e de partículas [$\text{mgPartículas} \cdot \text{Nm}^{-3}$] nos gases de exaustão na CA5, corrigido para 6% v O₂ e gases secos e o VEA-MTD diário de NOx (275 $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$).

Através da Figura 4.35, observa-se que o CO apresenta flutuações ao longo do tempo, uma vez que este composto é muito sensível às condições de operação (temperatura, turbulência e tempo de residência). No período entre 30 de janeiro e 11 de fevereiro, o gás de exaustão apresenta concentrações de CO sempre inferiores ao VEA-MTD anual recomendado: 250 $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ (ver Tabela 3.1). Tal facto, pode estar relacionado com a diminuição de excesso de ar nas localizações superiores do *freeboard* (2º e 3º estágios) o que proporciona um possível aumento de temperatura e do tempo de residência dos gases, e subsequente oxidação do CO a CO₂, como se pode verificar na Figura 4.36. No período em que existe menores emissões de CO, o gás de exaustão apresenta uma percentagem de O₂ menor e uma percentagem de CO₂ maior, o que está associado à menor estequiometria global do processo. Já a concentração de NOx não é tão sensível às condições de operação, apresentando um perfil de concentração com menores flutuações, mas verifica-se que num grande período de tempo encontra-se acima do VEA-MTD, desde 30 janeiro a 11 fevereiro. Apesar do menor excesso de ar no período mencionado, verifica-se que a concentração de NO não é mais elevada, o que poderá estar relacionado com outros fatores como a repartição de ar de combustão e a sua influência na temperatura e na criação de zonas redutoras/oxidantes e oxidação de espécies de azoto reduzidas nas zonas superiores do *freeboard* (2º e 3º estágio). No entanto, se existir um elevado excesso de ar no leito (r_{ar} de fluidização) e um elevado excesso de ar a um nível elevado da caldeira, é provável também que ocorra elevada emissão de NOx, em resultado da oxidação do azoto presente no combustível, e uma menor concentração de espécies reduzidas (p.e., carbonizado, CO, NH₃) com possível redução do NO. Ou, mesmo que exista um r_{ar} de

fluidização baixo, mas se o excesso de ar total for demasiado baixo, podemos ter também elevadas emissões de NOx, pelo motivo já apresentado inicialmente. Por exemplo, no dia 3 de fevereiro, a caldeira operou com um r_{ar} de fluidização de 0,89, um r_{ar} total de 1,22, e apresentou 10,8% v de O₂ e uma concentração de NOx de 307 mgNO₂·Nm⁻³. No dia 5 de fevereiro, operou com um r_{ar} de fluidização de 1,27, um r_{ar} total de 1,44 e apresentou 12,2 %v de O₂ e uma concentração de NOx de 306 mgNO₂·Nm⁻³, mas, já no dia 6 de janeiro, operou com um r_{ar} de fluidização de 0,94, um r_{ar} total de 1,38 e apresentou 11,5 % v de O₂ e uma concentração de NOx de 199 mgNO₂·Nm⁻³. Assim, depreende-se que é de facto muito importante o controlo da repartição de ar na câmara de combustão.

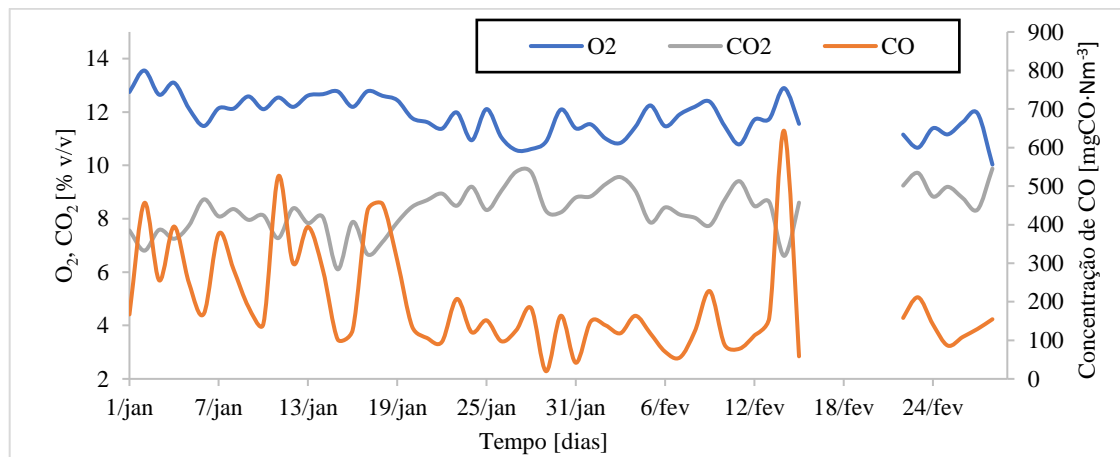


Figura 4.36. Perfil de concentração de CO, CO₂ e O₂, em função do tempo na CA5.

Na Figura 4.37 são apresentados perfis de concentração média diária de NOx, SO₂, partículas e CO nos gases de exaustão ao longo do tempo, durante o período selecionado relativo à CTB. Verifica-se também que a concentração de SO₂ nos gases de exaustão é significativamente baixa, próxima de zero, pelos motivos já especificados. Observa-se que a concentração de NOx, expressa como NO₂, revela-se muito constante ao longo do tempo, cerca de 100 mg mgNO₂·Nm⁻³, estando por isso, sempre abaixo do VEA-MTD. Relativamente às emissões de NOx, a CTB poderá servir como referência para otimização da caldeira CA5.

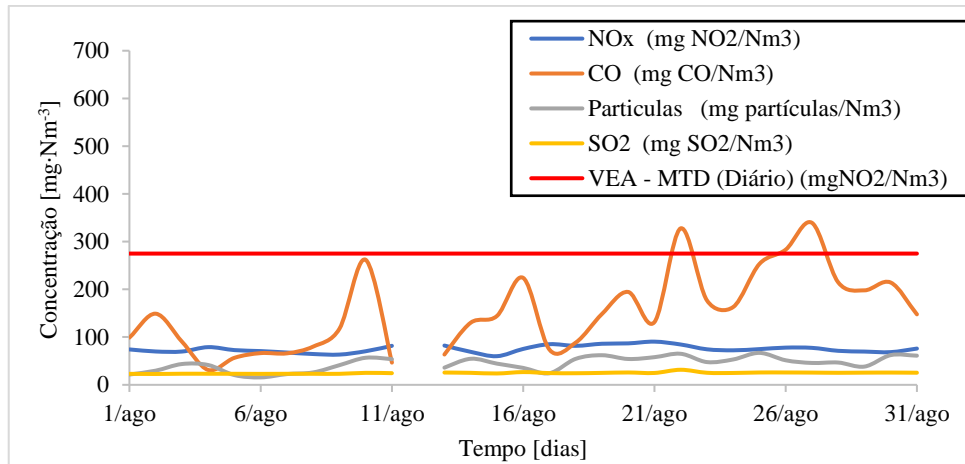


Figura 4.37. Concentração média diária de NO_x (expressa em mgNO₂·Nm⁻³), de CO [mgCO·Nm⁻³], de SO₂ [mgSO₂·Nm⁻³] e de partículas [mgPartículas·Nm⁻³] nos gases de exaustão, em agosto na CTB, corrigido para 6% v O₂ e gases secos e o VEA-MTD diário de NO_x (275 mgNO₂·Nm⁻³).

Observando o perfil de CO, CO₂ e O₂ ao longo do tempo na CTB (Figura 4.38), verifica-se, claramente, uma percentagem de O₂ nos gases de combustão inferior ao registando na CA5, o que leva a concluir que existe uma maior qualidade no processo de combustão, proporcionando, consequentemente, menores emissões de CO.

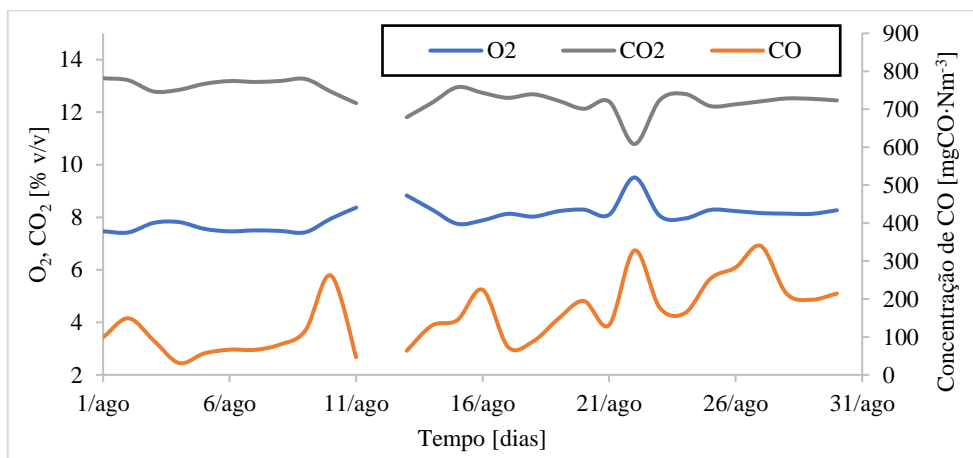


Figura 4.38. Perfil de concentração de CO, CO₂ e O₂, em função do tempo na CTB.

4.2.3.8. Razão de conversão do azoto presente no combustível em NO_x

De acordo com van Loo & Koppejan (2008) e Houshfar *et al* (2012), as emissões de NO_x associadas ao combustível aumentam com o aumento do teor de azoto presente no combustível, com o rácio de excesso de ar e com a temperatura de combustão, até um ponto em que todos os intermediários foram convertidos em NO_x, N₂O ou N₂. Contudo, a fração de azoto no combustível convertida em NO_x diminui com o aumento do teor de azoto no combustível.

Neste estudo, considerou-se que a biomassa utilizada nas duas caldeiras apresentava sempre o mesmo teor de azoto, $w_N = 0,7\%$ (Tabela 4.4), e o gás natural um $w_N = 1\%$ (Tabela 4.6). Assim, o teor de azoto no combustível total consumido (biomassa e gás natural) irá variar consoante a fração mássica de cada tipo de combustível consumido. Uma vez que o teor de azoto no gás natural é superior ao da biomassa, então o teor de azoto no combustível total irá aumentar com o aumento da fração mássica de gás natural no combustível. Desta forma, pela observação das Figuras 4.39 e 4.40, verifica-se que na CA5 existe maiores flutuações do teor de azoto ao longo do tempo em comparação com a CTB, devido principalmente à variação do consumo de gás natural, mas também pela variação do consumo de biomassa na CA5 (ver também Figura 4.25 e 4.26).

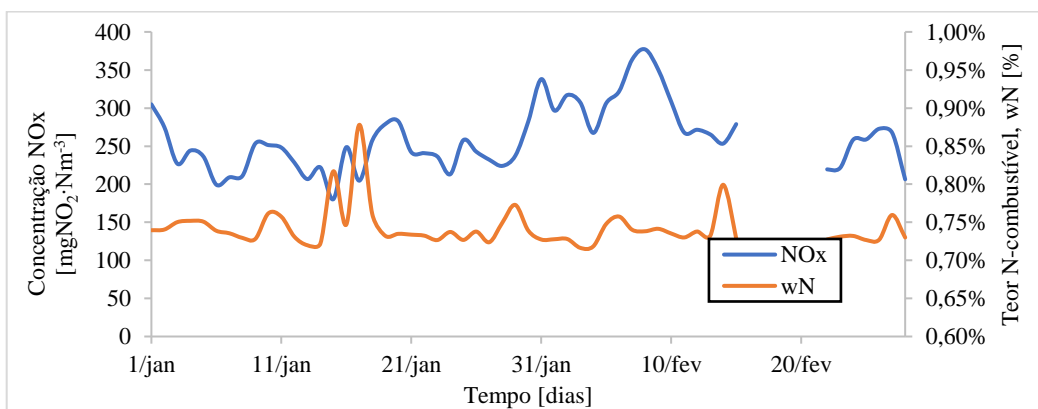


Figura 4.39. Relação entre o perfil de concentração de NOx ($\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigido para 6% vO_2 e gás seco) e o teor de azoto presente no combustível [%], na CA5.

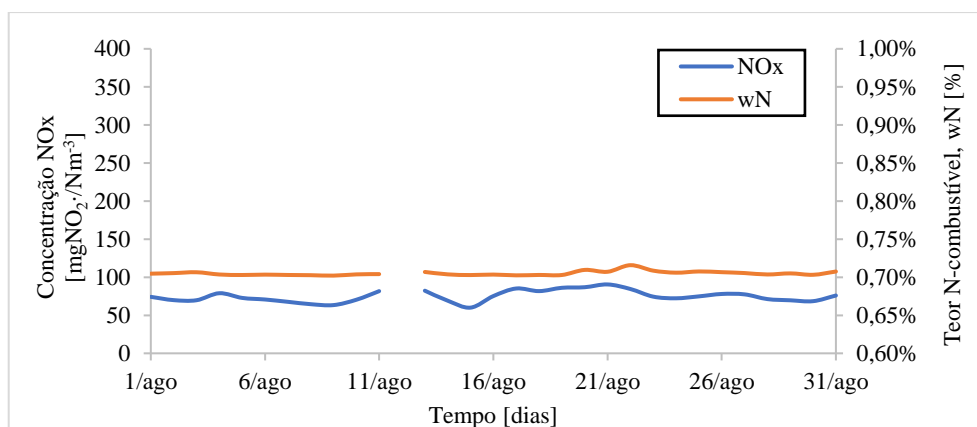


Figura 4.40. Relação entre o perfil de concentração de NOx ($\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigido para 6% vO_2 e gás seco) e o teor de azoto presente no combustível [%] na CTB.

Na Figura 4.41, observa-se que, com exceção de algumas circunstâncias específicas, a emissão de NOx na CA5 tende a aumentar com o aumento do teor de azoto presente no combustível, de acordo com o que é referido na literatura (van Loo & Koppejan, 2008; Houshfar *et al.*, 2012); as situações em que isso não se verifica

poderão estar relacionadas com a fração mássica de gás natural introduzida na mistura combustível total utilizada. Para além disto, observa-se que a conversão de azoto, com exceção algumas circunstâncias específicas, também tende a aumentar, não estando de acordo com o que é referido na literatura (van Loo & Koppejan, 2008; Houshfar *et al*, 2012). Na CA5, observou-se uma conversão de *N-fuel* em NO entre 0,05 e 0,11.

Na CTB, não se realizou uma análise do efeito da concentração do azoto no combustível sobre a emissão de NO, pois o caudal de biomassa não variou significativamente ao longo do tempo. No entanto verificou-se um rácio de conversão de *N-fuel* em NO entre 0,02 e 0,03, bastante inferior ao observado na CA5.

A metodologia de cálculo para o rácio de conversão $N\text{-NO}_2/N_{\text{comb}}$ relativo às duas caldeiras é apresentada no Anexo G.

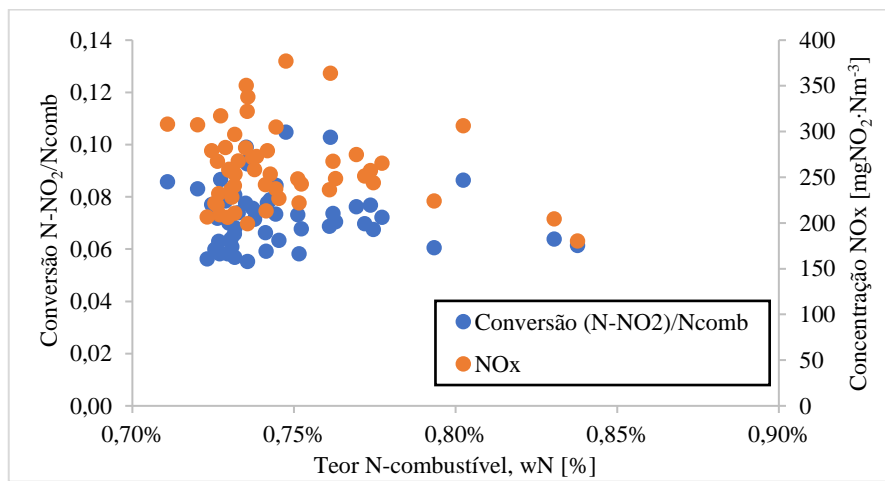


Figura 4.41. Relação entre a fração de azoto do combustível (biomassa e gás natural) convertido em NOx e a emissão de NOx ($\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, 6% v O₂ e gases secos) em função do teor de N presente no combustível [%], na CA5.

4.3. Influência do teor de azoto presente na biomassa na emissão de NOx

Nesta secção é analisado o efeito do teor de azoto presente na mistura combustível (biomassa+combustível auxiliar) sobre as emissões de NOx. De forma a efetuar esta análise, foram seleccionados dois meses de operação da CTB. Foi seleccionado um mês (fevereiro) em que a caldeira trabalhou maioritariamente com biomassa adquirida a fornecedores externos e foi seleccionado outro mês (outubro) em que a caldeira trabalhou maioritariamente com casca própria, conforme apresentado na Figura 4.42. A metodologia de cálculo é apresentada no Anexo H.

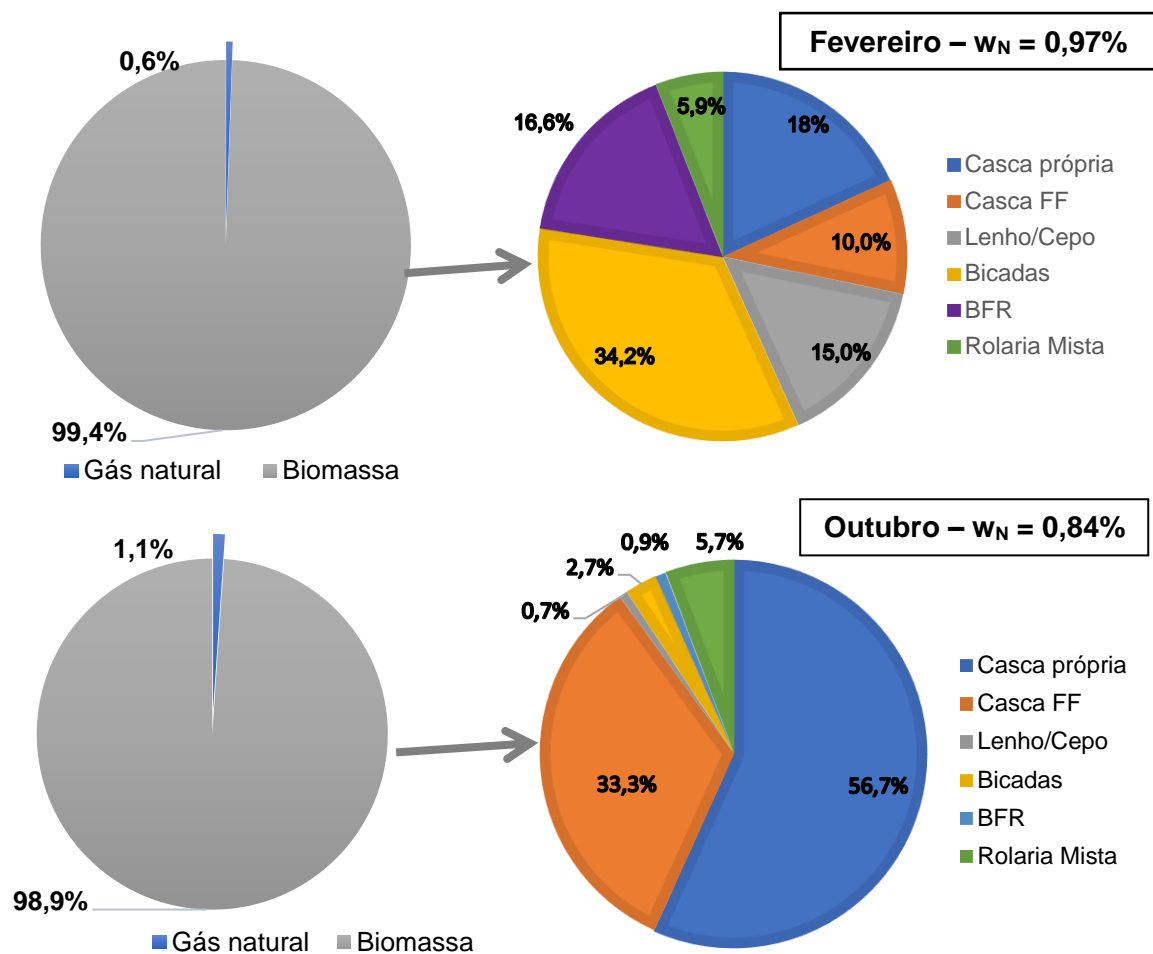


Figura 4.42. Fração de combustíveis utilizados nos dois meses, biomassa e gás natural, incluindo, no lado direito, a fração das diferentes tipologias de biomassa utilizadas face à biomassa total e o teor de azoto presente na biomassa total [%].

Da Figura 4.42, verifica-se que, nos dois meses, o gás natural representa uma fração relativamente baixa do combustível total utilizado.

Observa-se também que a caldeira operou com um teor de azoto presente na biomassa superior no mês de fevereiro, estando relacionado com as frações de biomassa utilizada (foi usada uma grande percentagem de bicadas que apresenta um teor de azoto superior, quando comparado com a casca de eucalipto produzida na própria instalação). Em resultado, observa-se que em fevereiro a concentração de NO_x nos gases de combustão é superior (Tabela 4.11).

Tabela 4.11. Concentração média diária de NOx no gás de combustão ($\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigido a 6% v O₂ e gases secos) e as condições de operação médias que a caldeira trabalhou em fevereiro e outubro.

		Fevereiro	Outubro
Concentração média diária de NOx no gás de exaustão	$\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, corrigido a 6% v O ₂ e gás seco	160	75
O₂ no gás de exaustão	%	7,6	8,0
Temperatura leito	°C	795	787
Velocidade de fluidização	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	1,2	1,1
$\Gamma_{\text{ar_fluidização}}$	[-]	0,62	0,64
$\Gamma_{\text{ar_total}}$	[-]	1,26	1,39
Repartição do ar	1º Estágio	48	45
	2º Estágio	27	27
	3º Estágio	25	28

Capítulo 5

5. Opções de processo de controlo de NOx para a instalação CA5

Neste capítulo é apresentada a informação sobre testes realizados à CA5 na perspectiva de controlo de NOx com medidas primárias. Numa segunda parte é analisada uma possibilidade de implementação de uma medida secundária de controlo de NOx.

5.1. Definição dos testes à CA5

Como foi possível observar, as condições de operação das duas fornalhas são muito diferentes, verificando-se um melhor desempenho ambiental na CTB com o cumprimento dos VEA-MTD diário e anual de NOx e CO. Em relação à CA5, no ano 2017 existiu o cumprimento do VEA-MTD anual de NOx, mas nem sempre existiu o cumprimento dos valores médios de emissão diários associados às MTD referidos no BREF. Por isso, torna-se inevitável vir a aplicar medidas de redução de NOx após os VEA-MTD entrarem em vigor.

Para o efeito, neste trabalho, inicialmente verificou-se a possibilidade de otimizar o processo de combustão, através de modificações no controlo de injeção de ar na caldeira, tendo sido realizados três testes com um período de duração de uma hora. As variáveis estabelecidas foram o r_{ar} de fluidização e o r_{ar} total, conforme apresentado na Tabela 5.1, e definidas de acordo com a análise efetuada anteriormente à CA5 e à CTB, tendo, ainda, em consideração baixas emissões de CO e NOx.

Tabela 5.1. Variáveis definidas para a realização dos testes.

Variáveis definidas	
r_{ar} de fluidização	0,9
r_{ar} total	1,4

Esta caldeira CA5, está dependente do consumo interno de vapor pelo CIC de forma descontínua, por isso, a mistura de combustível utilizada (biomassa e combustível auxiliar) varia com frequência, representando, desde já, uma dificuldade para à realização destes testes. Assim, optou-se por criar uma ferramenta de cálculo para auxiliar na determinação do caudal de ar instantâneo a injetar na caldeira, consoante a quantidade e tipo de combustível que está a ser utilizado.

Sabendo que o DCS não permite monitorizar o caudal mássico de biomassa (Figura 5.1), foi necessário recorrer novamente à metodologia de balanço energético BETG.

Assim, tendo em consideração a metodologia de cálculo apresentada no Anexo D.2 e E, foi necessário definir os *inputs* a introduzir na ferramenta de cálculo que são monitorizados durante a realização dos testes, considerar os valores de referência presentes no Anexo B, as características elementares da casca de eucalipto produzida

na instalação industrial e utilizada como combustível e dos combustíveis auxiliares, conforme apresentado no capítulo anterior.

As variáveis de entrada definidas foram:

- Caudal mássico de vapor de alta pressão produzido - $\dot{m}_{\text{vapor AP}}$ [ton·h⁻¹];
- Caudal volumétrico de gás natural - G_{GN} [Nm³·h⁻¹];
- Caudal mássico de fuelóleo - \dot{m}_{fuel} [ton·h⁻¹];
- Caudal volumétrico de ar no queimador de arranque – G_{aQA} [Nm³·s⁻¹];
- Caudal volumétrico de ar nos queimadores de carga - G_{aQC} [Nm³·s⁻¹];
- Caudal volumétrico de gás de combustão recirculado – G_{FGR} [Nm³·s⁻¹];

Para além disto, tem-se como variáveis de entrada, as variáveis definidas para cada teste.

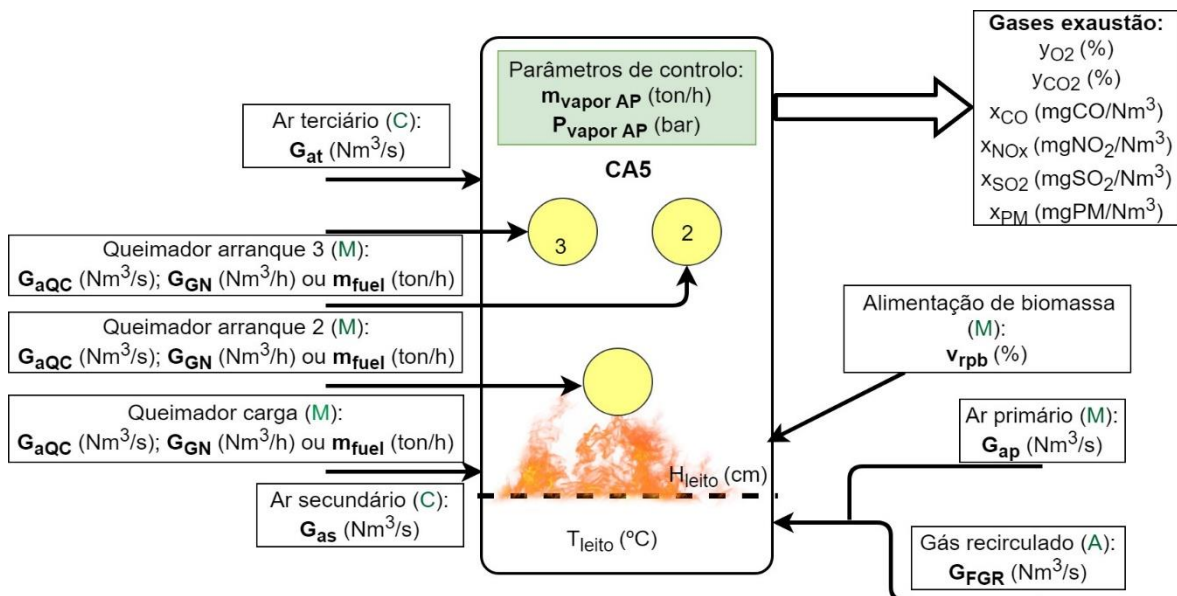


Figura 5.1. Esquema simplificado da CA5 com as variáveis monitorizadas em DCS, M – Controlo manual; C – Controlo em cascata; A – Controlo automático.

Nota: Para estes testes não foram delineadas as percentagens de repartição de ar, porque estão dependentes da necessidade de utilização de ar no queimador de arranque (considerado ar secundário) e queimadores de carga (considerado ar terciário) e estas variáveis são controladas em cascata, consoante o caudal de gás natural.

5.2. Resultados dos testes industriais

Nesta secção, são apresentados os resultados obtidos em cada teste, verificando a possibilidade de manter as condições de razão estequiométrica definidas e a obtenção de baixas emissões de poluentes, nomeadamente, de NOx e de CO.

5.2.1. Primeiro teste industrial

Nas Figuras 5.2 e 5.3, são apresentados os resultados obtidos no primeiro teste industrial. A caldeira encontrava-se a operar com biomassa, gás natural nos queimadores de carga e fuelóleo no queimador de arranque. O fuelóleo foi utilizado em resultado de problemas de encravamento de biomassa nos tapetes transportadores.

Na Figura 5.2, o gráfico (a) representa o perfil da razão estequiométrica de ar total e ar de fluidização ao longo do período de teste. O ar de fluidização é constituído apenas por ar primário, pois não foi necessário adicionar gás de recirculação, porque o leito apresentava temperatura média relativamente baixa (cerca de 760 °C). O gráfico (b) apresenta o perfil de concentração de NOx (expresso em $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$) e CO (em $\text{mgCO} \cdot \text{Nm}^{-3}$) corrigidas para 6% v O₂ e gás seco, nos gases de exaustão. O gráfico (c) apresenta a relação entre o perfil de caudal de vapor produzido de alta pressão [$\text{ton} \cdot \text{h}^{-1}$] e a pressão do vapor [bar]. O gráfico (d) apresenta a relação entre o caudal de gás natural [$\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$] e o caudal de fuelóleo [$\text{ton} \cdot \text{h}^{-1}$] e o gráfico (f) apresenta o caudal de biomassa [$\text{tonbs} \cdot \text{h}^{-1}$]. O gráfico (e) apresenta a repartição de ar [%] pelos 3 estágios. A Figura 5.3 é apresentada a relação entre a concentração de oxigénio [% v] e o perfil de concentração de NOx (expresso em $\text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$ e corrigido a 6% v O₂) no gás seco de exaustão.

É de salientar que os parâmetros de controlo estabelecidos para teste foram a razão estequiométrica de ar total ($r_{\text{ar total}} = 1,4$) e ar de fluidização ($r_{\text{ar de fluidização}} = 0,9$), mas, observando o gráfico (a) na Figura 5.2, nota-se que não se conseguiu controlar tais parâmetros às condições estabelecidas. Tal facto, deve-se, mais uma vez, à flutuação associada ao consumo de vapor, que está traduzida na alteração do caudal de vapor de alta pressão apresentado no gráfico (c), assim como o sistema de injeção de ar não responder de imediato à mudança de caudal de ar requerida (demora pelo menos 3 minutos), e ainda a impossibilidade de redução do caudal de ar primário abaixo de $7 \text{Nm}^3/\text{s}$ (abaixo deste caudal a caldeira corre o risco de não suportar o processo de combustão de forma adequada).

No gráfico (b), observa-se que nos primeiros trinta minutos existiram elevadas concentrações de NOx, acima do VEA-MTD (diário e anual, $275 \text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$ e $225 \text{mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$, respetivamente), referido pelo BREF. Pela análise da Figura 5.3, verifica-se uma dependência entre a concentração de O₂ e a concentração de NOx nos gases de exaustão; quando a concentração de O₂ aumentou, a concentração de NOx também aumentou. Este comportamento reflete o efeito do excesso de condições oxidantes do processo a favorecer a oxidação do azoto no combustível. No entanto, o uso do fuelóleo pode ter sido também outro dos motivos para a ocorrência de emissões de NOx mais elevadas.

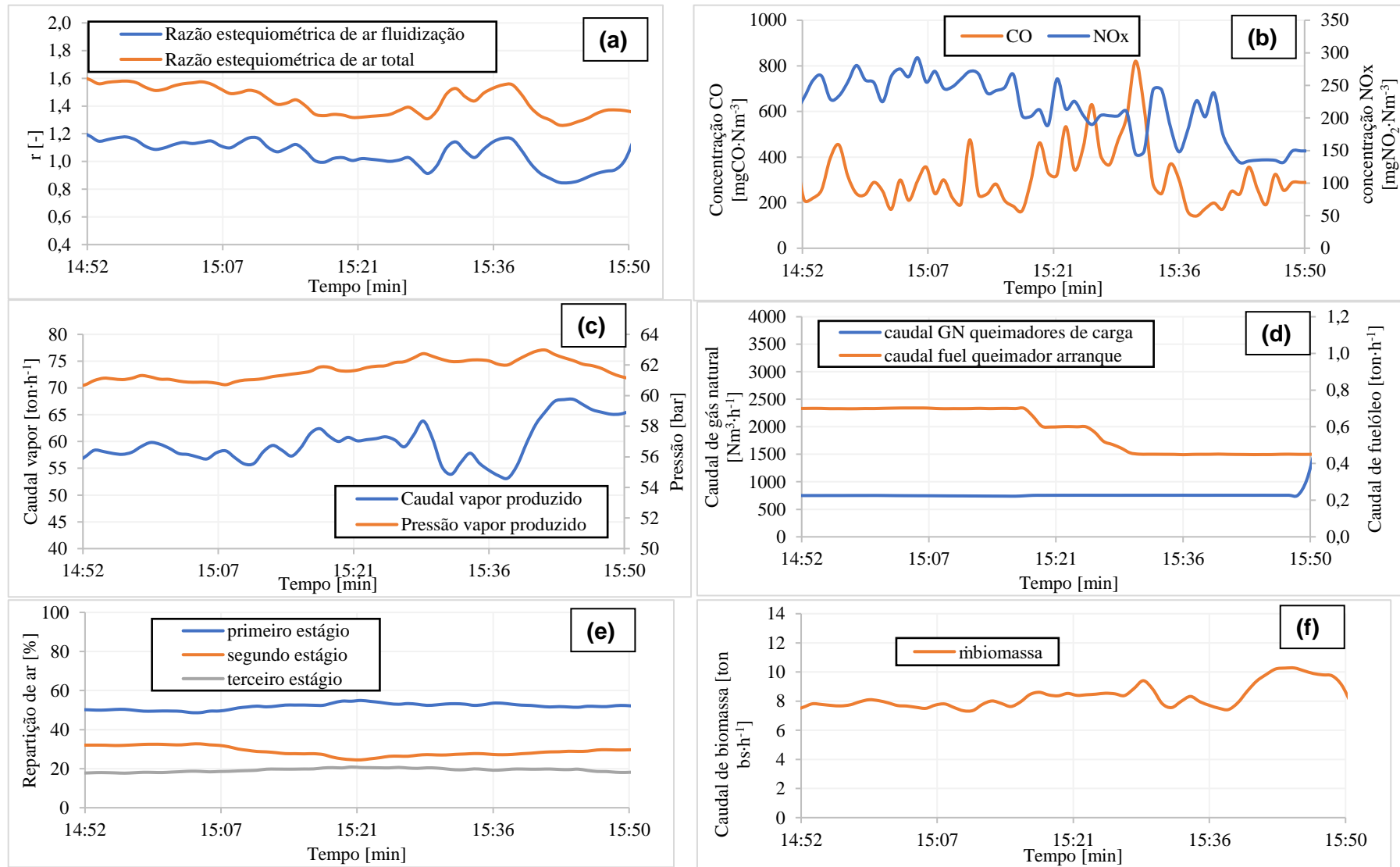


Figura 5.2. Resultados experimentais obtidos no primeiro teste industrial na CA5.

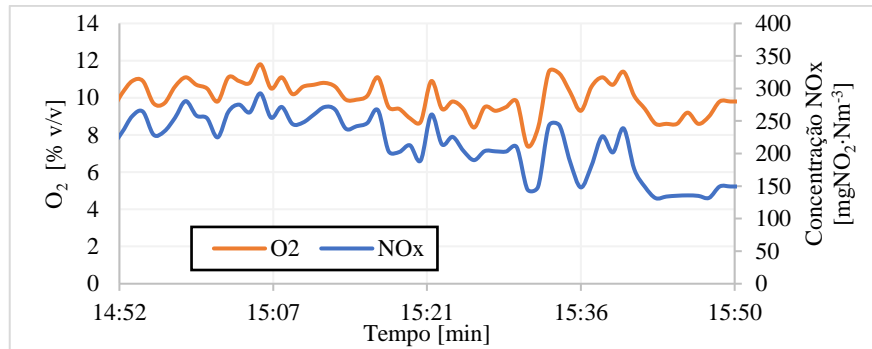


Figura 5.3. Comparação entre o perfil de concentração de O_2 [% v/v] e a concentração de NO_x (expressa em $mgNO_2 \cdot Nm^{-3}$ corrigido a 6% v de O_2) no gás seco, durante o primeiro teste industrial na CA5.

5.2.2. Segundo teste industrial

Na Figura 5.4 são apresentados os resultados obtidos no segundo teste industrial. O objetivo deste teste foi verificar a possibilidade de manter as condições de razão estequiometria de ar de fluidização e de ar total às condições estabelecidas, mas sem utilizar fuelóleo. É de salientar que neste teste, a caldeira encontrava-se a operar com elevados caudais de gás natural, possivelmente devido à má qualidade da biomassa ou devido a problemas existentes no sistema de alimentação de biomassa à caldeira.

Na Figura 5.4, encontra-se gráficos com as mesmas variáveis apresentadas para o primeiro teste (Figura 5.2 e 5.3). Na Figura 5.4 não é apresentado o caudal de fuelóleo, uma vez que não foi utilizado.

O ar de fluidização é constituído apenas por ar primário, pois também não foi necessário adicionar gás de recirculação, porque o leito apresentava temperatura média relativamente baixa (cerca de $710^\circ C$).

Observa-se que também neste teste não se conseguiu controlar devidamente as razões estequiométricas de ar, apesar de em alguns momentos ter-se conseguido manter o $r_{ar\ total}$ próximo do pretendido. Tal facto, deve-se aos motivos e condicionantes já supracitados na secção anterior.

Contudo, é possível verificar que a concentração de NO_x esteve sempre abaixo de $225\ mgNO_2 \cdot Nm^{-3}$, ou seja, sempre abaixo dos VEA-MTD (anual e diário) referidos no BREF. Com base neste resultado, depreende-se que o ar de fluidização não é o único fator que influencia as emissões de NO_x . No entanto é visível que no momento em que se atingiu uma $r_{ar\ de\ fluidização} = 0,9$ e um $r_{ar\ total} = 1,4$, foi quando se observou logo de seguida menor emissão de NO_x , cerca de $125\ mgNO_2 \cdot Nm^{-3}$. Para além disto, no global observa-se também baixas concentrações de CO, a exceção, são cinco minutos (11h41min e as 11h46min). As baixas concentrações de CO podem ser resultado do uso de elevadas quantidades de gás natural nos queimadores de carga e, de facto, no

período em que existiu uma diminuição do caudal de gás natural, foi observada uma concentração superior deste composto poluente e indicador de ineficiência do processo de combustão. Este comportamento pode estar relacionado com o tempo de residência baixo do gás na caldeira, que não permite a existência de uma oxidação completa do CO a CO₂, e, portanto, a utilização de gás natural numa zona superior do *freeboard* promove a combustão completa das espécies combustíveis.

Ao nível de repartição de ar, também é visível que o terceiro estágio, na maior parte do tempo, representa uma maior percentagem, justificável pelo elevado caudal de ar utilizado associado a um caudal de gás natural mais elevado. Estes fatores explicam a dificuldade em estabelecer e manter uma repartição de ar adequada nesta caldeira, e a respetiva dificuldade em controlar a concentração de NOx com base em medidas primárias.

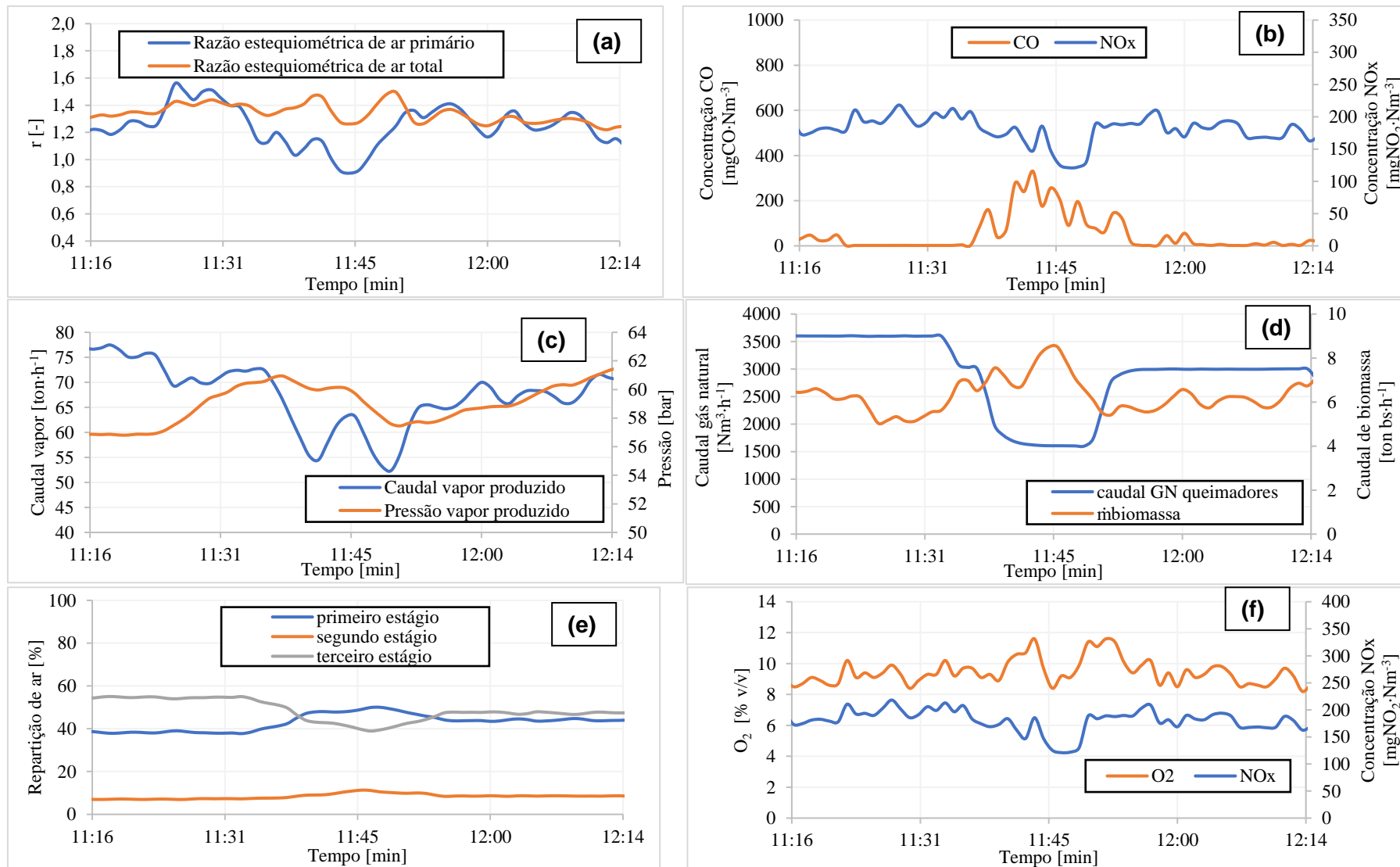


Figura 5.4. Resultados experimentais obtidos do segundo teste industrial na CA5.

5.2.3. Terceiro teste industrial

Na Figura 5.5, são apresentados os resultados obtidos no terceiro teste industrial na CA5. Neste teste, a fornalha/caldeira esteve a operar a uma carga média mais baixa e a condições mais estáveis, devido ao facto de ter ocorrido um problema na fábrica que levou a um consumo menor de vapor de processo.

Desta forma, foi possível fazer um melhor controlo da razão estequiométrica de ar total e de uma repartição de ar semelhante ao que ocorre na CTB. No entanto, continuaram a existir algumas dificuldades em controlar o ar (essencialmente o ar primário) às condições estabelecidas, pelo facto de não se poder diminuir o caudal de ar abaixo de $7\text{Nm}^3/\text{s}$ e de não haver resposta imediata do sistema, aquando da mudança de caudal de ar.

Neste teste, o ar de fluidização foi constituído apenas por ar primário, pois também não foi necessário adicionar gás de fluidização, porque o leito apresentava uma temperatura inferior a 900°C (cerca de 760°C).

Pela observação do gráfico (b) na Figura 5.5, verifica-se baixas concentrações de NOx, sendo que os valores mais baixos ocorreram após a redução da razão estequiométrica de ar. Pelo que, quando se observa menores percentagens de O_2 nos gases de exaustão, também se verifica menores concentrações de NOx. Para além disto, observa-se uma emissão de CO variável ao longo do teste, atingindo várias vezes valores superiores a $400\text{mgCO}\cdot\text{Nm}^{-3}$. Tal facto, pode ser justificável pelo menor uso de combustível auxiliar em comparação com os outros testes, nomeadamente, o gás natural, e, portanto, a combustão dos inqueimados provenientes do primeiro estágio de combustão de biomassa poderá estar a ser menos eficiente nos estágios superiores do *freeboard*.

De uma forma geral, pela observação dos resultados obtidos nos três testes industriais, verifica-se que existe potencial para controlar as emissões de NOx durante a operação de forma a cumprir os VEA-MTD, tendo em atenção o controlo do ar. No entanto, quando surgiu a necessidade de utilização de fuelóleo, observaram-se concentrações de NOx acima dos VEA-MTD. Contudo, na maior parte das situações em que é necessário a utilização de fuelóleo, é devido à existência de encravamentos de biomassa ou outro problema operativo que tenha ocorrido no sistema de alimentação de biomassa, que leve à necessidade de suspender a alimentação de biomassa na fornalha/caldeira; de facto, impõe-se que sempre que há necessidade de responder às necessidades de produção de vapor às condições de serviço utiliza-se este combustível auxiliar. Apesar disto, por vezes surge também a necessidade de utilizar este combustível, quando a biomassa não permite atingir as temperaturas necessárias

do leito; este combustível auxiliar tem um elevado poder calorífico que permite aumentar rapidamente a temperatura da câmara de combustão.

De modo a possibilitar a diminuição do uso deste combustível, seria importante existir uma melhoria no processo de pré-tratamento da biomassa, p.e., trituração realizada através do “Salastre” (mencionada na secção 4.1.1), de modo a obter uma biomassa com partículas de menor dimensão para impedir a existência de encravamentos durante a alimentação da biomassa à caldeira. De facto, reconhece-se a dificuldade de manusear adequadamente, e de forma regular, a casca de eucalipto utilizada como combustível na CA5.

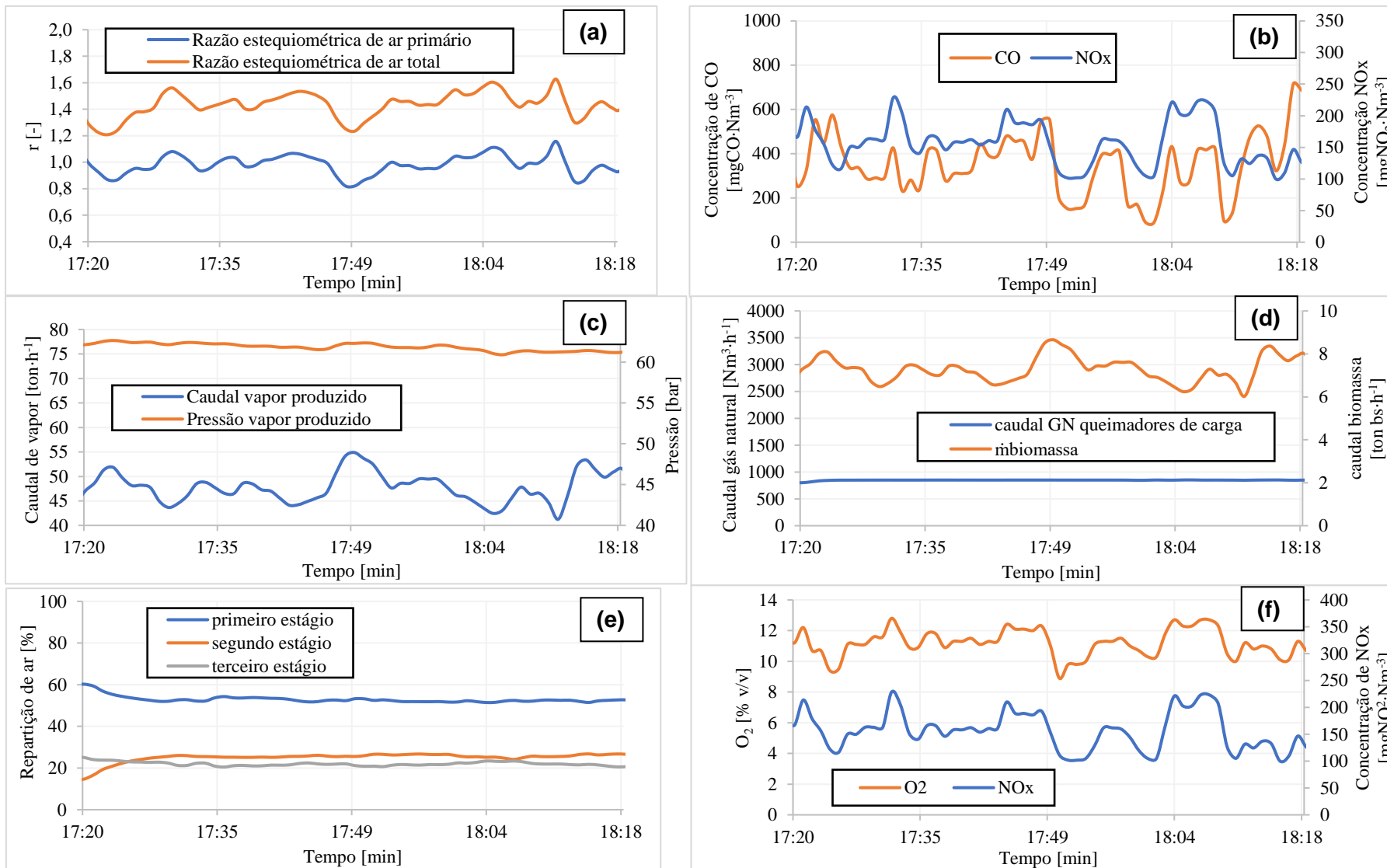


Figura 5.5. Resultados experimentais obtidos do terceiro teste industrial na CA5.

5.3. Método SNCR

Como foi observado, a fornalha/caldeira CA5 apresenta condições de operação que flutuam bastante, pelo que se torna difícil o processo de otimização da combustão, condicionando o controlo de NOx. Assim, esta secção tem como objetivo analisar outra alternativa de controlo de NOx que poderá vir a ser utilizada apenas quando for necessário durante a operação. Esta alternativa passa pela implementação de um sistema de redução não catalítica seletiva (SNCR), visto que os custos de investimento, operação e manutenção são muito mais baixos do que para um sistema SCR (Dahlbom *et al.*, 2016); de facto, da análise da instalação CA5, pode não se justificar a implementação de um SCR, visto que nem sempre existem elevadas emissões de NOx.

O processo SNCR ocorre dentro do reator (fornalha/caldeira) de combustão. São injetados reagentes (amónia ou ureia) na corrente de gás de combustão através de injetores montados nas paredes da unidade de combustão. Os injetores são normalmente localizados numa área pós-combustão (na zona *freeboard*).

Nesta secção, é apresentada uma metodologia de cálculo e análise das quantidades de reagente necessário para reduzir as emissões de NOx verificadas nos meses analisados referentes à CA5.

Como em LFB normalmente não atingem temperaturas superiores a 900°C, a amónia pode ser o reagente preferencial para este tipo de fornalha (Sorrels *et al.*, 2016b), pelo que, para efeitos de cálculo, este foi o reagente escolhido.

Existem vários parâmetros que influenciam o desempenho deste sistema, ou seja, que influenciam a taxa da reação de redução do NOx presente no gás, tais como:

- A gama de temperatura de reação;
- O tempo de residência disponível na gama de temperatura ótima;
- O grau de mistura entre o reagente injetado e os gases de combustão;
- O nível de concentração de NOx não controlado;
- O rácio molar entre o reagente injetado e o NOx não controlado;
- Amónia *slip* ou também designado de deslizamento de amónia.

Na Tabela 5.2 são apresentados alguns parâmetros de desempenho importantes associados a esta técnica de redução das emissões de NOx, de acordo com *European Commission* (2016).

Tabela 5.2. Parâmetros de desempenho de redução das emissões de óxido de azoto da técnica SNCR (Adaptado de *European Comission*, 2016).

Taxa geral de redução de NO_x	Parâmetros	Valores
30 -50%	Temperatura de operação	800-1050 °C
	Agente redutor	Amónia
	Rácio NH ₃ /NO _x	1,5 – 2,5
	NH ₃ slip	< 10 mg·Nm ⁻³
	Consumo de energia como % da capacidade elétrica	0,1 – 0,3 %
	Tempo de residência na gama de temperatura	0,2 – 0,5 s

O rácio NH₃/NO_x escolhido para efeitos de cálculo foi de 2, tendo em consideração a informação na Tabela 5.2.

Na Tabela 5.3, são apresentadas as especificações técnicas relativas às propriedades de uma solução de amónia que, por norma, são utilizadas neste processo, de acordo com Sorrels *et al* (2016b) e Dahlbom *et al* (2016).

Tabela 5.3. Propriedades da solução de amónia (Adaptado de Sorrels *et al*, 2016b; Dahlbom *et al*, 2016).

Fórmula química	NH ₃
Massa molar	17
Estado físico à temperatura ambiente	Líquido
Concentração do reagente normalmente armazenado	25% em massa
Razão de NH₃ na solução	25% em massa
Valor limite (efeitos na saúde)	25ppm
Densidade da solução	1000 kg·m ⁻³
Odor	Odor forte a 5ppm ou mais
Custo amónia líquida, €·ton⁻¹	270

De modo a garantir o cumprimento dos valores limite de emissão referidos no BREF, médias diária e anual, estabeleceu-se um valor de concentração de NOx inferior ao legislado, $200 \text{ mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$ (a 6% v O₂ e gás seco), para o qual foram calculadas as quantidades de solução de amónia que serão necessárias injetar na fornalha/caldeira, para os meses analisados neste estudo (janeiro e fevereiro). A metodologia de cálculo utilizada é apresentada no Anexo I.

A Figura 5.6 mostra as quantidades de solução de amónia (L de solução·d⁻¹), de acordo com as propriedades na Tabela 5.3, que devem ser injetadas na CA5, para atingir um valor de concentração de NOx no gás de exaustão de $200 \text{ mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$ (a 6% v O₂ e gás seco). Foi considerado que a solução apresenta uma densidade próxima da água, $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, pelo que um 1kg de solução corresponde a 1L de solução.

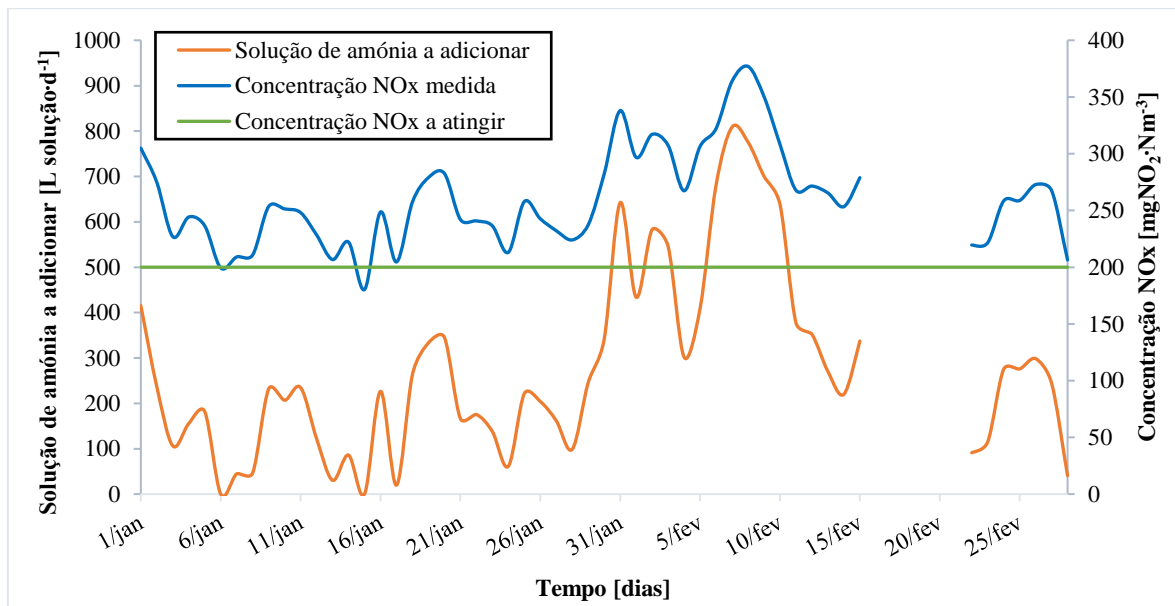


Figura 5.6. Quantidade de solução de amónia [L solução·d⁻¹] a ser adicionada, para atingir um valor de concentração de NOx no gás de exaustão de $200 \text{ mgNO}_2 \cdot \text{Nm}^{-3}$ (a 6% v O₂ e gás seco) referente a janeiro e fevereiro de 2018 na CA5.

Na Figura 5.7, apresentam-se os custos mensais de reagente associados a estas quantidades de solução de amónia estimadas a usar, com base na informação dos meses de janeiro e fevereiro, sabendo que uma solução de amónia com 25% em massa apresenta um custo de $270 \text{ €} \cdot \text{ton}_{\text{solução}}^{-1}$ (Tabela 5.3).

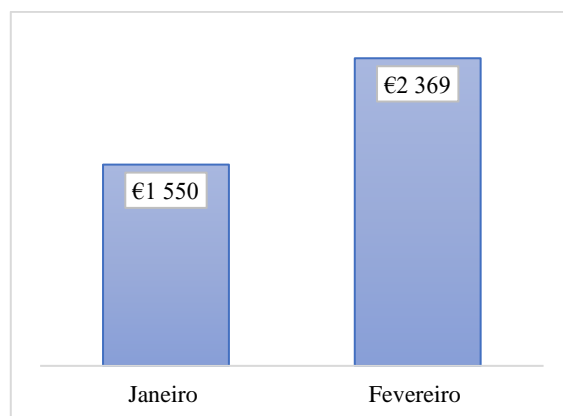


Figura 5.7. Custo mensal de reagente associado às quantidades de solução de amónia calculadas, para o mês de janeiro e fevereiro.

É de salientar que, de modo a garantir que o reagente seja injetado na faixa onde a redução de NOx é mais alta e o NH₃-*slip* poderá ser menor, é necessária a implementação de um sistema de medição de monitorização de temperatura dos gases de combustão em tempo real e dos perfis de temperatura em regiões do *freeboard* consideradas críticas para a implementação do SNCR, ver, por exemplo, um sistema AGAM, sugerido por *European Comission*, 2016, visto que a fornalha/caldeira pode apresentar variações significativas de temperatura provocadas por alteração da carga (carga baixa ou carga alta). Aconselha-se, simultaneamente, a instalação de vários níveis de injeção de reagente, de tal modo que permita que cada injetor possa ser ativado de forma independente dos restantes, consoante as condições de operação.

Capítulo 6

6. Conclusões e sugestões

Neste capítulo, apresenta-se as principais conclusões do estudo realizado durante o estágio e expõe-se algumas sugestões para trabalhos futuros

6.1. Conclusões gerais

O principal objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a monitorização, controlo e minimização das emissões de NO_x em caldeiras/fornalhas industriais de leito fluidizado borbulhante, de forma a possibilitar o cumprimento dos requisitos legais (VEA-MTD) referidos pelo documento de referência, relativo às grandes instalações de combustão (BREF), publicado em 2016, que irão entrar em vigor num prazo máximo de 4 anos, face à sua publicação.

Para caso de estudo, foram utilizadas duas fornalhas/caldeiras industriais do complexo industrial de Cacia. Uma unidade (CA5) pertence à central de cogeração que utiliza como combustível casca de eucalipto derivada da operação de descasque, serradura e crivagem do eucalipto, tendo como objetivo produzir simultaneamente energia térmica (utilizada no processo produtivo) e energia elétrica (utilizada para satisfazer as necessidades da fábrica e o excedente é injetado na rede elétrica nacional). A outra unidade (CTB) pertence à central termoeleétrica a biomassa, que utiliza como combustível a biomassa florestal residual derivada das práticas de gestão da floresta e casca de eucalipto derivada da operação de descasque, serradura e crivagem do eucalipto, quando existe excedentes de biomassa utilizada na CA5, a CTB é dedicada exclusivamente à produção de energia elétrica que é injetada na rede elétrica nacional.

Numa primeira parte do trabalho, analisou-se o cumprimento do VEA-MTD relativo ao NO_x (expresso em mgNO₂·Nm⁻³ a 6%v de O₂ e gás seco), com base em valores experimentais monitorizados no ano de 2017 e nos meses de janeiro e fevereiro de 2018. Verificou-se que a CTB cumpriu os requisitos legais diários e anuais de emissão de NO_x. A CA5 cumpriu o VEA-MTD anual, apesar de apresentar uma concentração média anual de NO_x muito próxima do limite, mas não cumpriu sempre o VEA-MTD diário. Para além disto, a CA5 também apresentou uma concentração média anual de CO acima do valor de emissão anual indicado pelo BREF.

Com base na análise das condições de operação realizadas às duas fornalhas/caldeiras, verificou-se que a CTB apresenta perfis de operação muito mais uniformes relativamente ao observado na CA5. A variabilidade das condições de operação observadas na CA5 está relacionada com o seu objetivo de funcionamento,

ou seja, com o fornecimento de vapor para satisfazer as necessidades da fábrica para o processo produtivo, que origina flutuações na carga da caldeira e que, conseqüentemente, condiciona todos os parâmetros de controlo da fornalha/caldeira (consumo de biomassa, gás natural, fuelóleo, controlo do ar, temperatura do leito e outras variáveis). Estas flutuações tornam difíceis o controlo da operação e, conseqüentemente, das emissões, nomeadamente do CO, que é um composto muito sensível a flutuações na alimentação da biomassa e de temperatura e do NOx, que é muito dependente do controlo do ar dentro da câmara de combustão e do tipo de combustível utilizado. Já a CTB apresenta uma carga relativamente mais uniforme, pelo que se torna mais fácil o controlo da operação e das respetivas emissões de poluentes gasosos.

Verificou-se que maior teor de azoto presente na biomassa pode originar maior emissão de NOx para condições semelhantes de operação, tendo por base a análise de dois meses de operação da CTB: num mês a caldeira trabalhou maioritariamente com biomassa adquirida de fornecedores externos e, no outro mês, a caldeira trabalhou maioritariamente com casca produzida nas operações de descasque na própria fábrica.

Através da realização dos testes experimentais à CA5, com o objetivo de verificar a possibilidade de otimização da razão estequiométrica de ar de modo obter baixas emissões de NOx e CO, verificou-se, mais uma vez, a dificuldade de controlar este parâmetro, devido às razões especificadas anteriormente. Para o efeito, contribuíram também impossibilidade de redução do caudal de ar primário abaixo de $7\text{Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, para não correr o risco de atingir condições em que não se sustenta a operação da fornalha/caldeira, e devido ao sistema de injeção de caudal de ar não responder de imediato à alteração do caudal de ar.

Contudo, verificou-se que as emissões de NOx só ultrapassaram o VEA-MTD, quando se utilizou fuelóleo, que é um combustível que apresenta um elevado teor em azoto, quando comparando com os outros combustíveis (biomassa ou gás natural), podendo, desta forma deduzir-se, mais uma vez, que o controlo do NOx não está apenas dependente do controlo do caudal de ar, mas também do tipo de combustível utilizado. Relativamente às emissões de CO, verificaram-se, maiores emissões quando se utilizou menos gás natural, o que pode estar relacionado com um tempo de residência baixo dos gases de combustão nesta fornalha/caldeira, que não possibilita a existência de uma oxidação completa do CO a CO₂. Quando se utiliza gás natural numa zona superior da caldeira, nomeadamente nos queimadores localizados no *freeboard*, este regime de operação pode permitir a obtenção de uma combustão mais eficiente dos compostos gasosos como o CO proveniente do primeiro estágio de combustão de biomassa.

Na maior parte das situações em que é necessário a utilização de fuelóleo, é devido à existência de encravamentos de biomassa ou outro problema que tenha ocorrido no

sistema de alimentação de biomassa, que leve à necessidade de suspender a entrada de biomassa na caldeira; de modo a responder às necessidades de produção de vapor às condições de serviço, utiliza-se este combustível. Por vezes, quando a biomassa não permite atingir as temperaturas necessárias do leito, este combustível é também utilizado, pois tem um elevado poder calorífico que permite aumentar rapidamente a temperatura da câmara de combustão.

Desta forma, de modo a possibilitar a diminuição do uso deste combustível, seria importante existir uma melhoria no processo de pré-tratamento da biomassa, p.e, trituração realizada através do “Salastre”, de modo a obter uma biomassa com partículas de menor dimensão para impedir a existência de encravamentos durante a alimentação da biomassa à fornalha/caldeira.

Na impossibilidade de controlar continuamente as condições de operação na CA5, incluindo o tipo de combustível a utilizar para responder às necessidades de consumo de vapor da fábrica, sugere-se a implementação de um sistema de redução não catalítico seletivo com adição de amónia como agente redutor, de modo a minimizar a emissão de NOx, podendo ser utilizado apenas quando necessário. No entanto, de modo a garantir que o reagente seja injetado na faixa onde a redução de NOx é mais alta e o NH3-slip poderá ser menor, é imperativo a implementação de um sistema de monitorização de temperatura dos gases de combustão em tempo real e dos perfis de temperatura em regiões do *freeboard* consideradas críticas para a implementação do SNCR.

6.2. Sugestões e trabalhos futuros

Uma sugestão para trabalho futuro é a necessidade de monitorização do caudal de gases de exaustão na instalação CA5 (um medidor de caudal de gases na chaminé da CA5), pois revelou-se necessário para uma correta análise e otimização da operação da instalação. Isso permitirá efetuar uma análise correta de balanço mássico e o cálculo de biomassa com base no método de balanço de massa elementar ao carbono, e calcular, com maior exatidão, a razão estequiométrica de ar.

Para além disto, propõe-se a existência de um pré-aquecimento do ar secundário na CA5, antes deste ser admitido à fornalha/caldeira, uma vez que, atualmente, é injetado à temperatura ambiente; este aspeto pode melhorar o desempenho da instalação, tal como observado na CTB. A injeção de ar secundário na caldeira à temperatura ambiente durante o processo de combustão poderá levar à diminuição da temperatura na zona de reação secundária e terciária, e, conseqüentemente, originar maiores emissões de compostos gasosos, como o CO.

Outra sugestão passa pela implementação de equipamento de monitorização de temperatura e de NO e CO em diferentes regiões da câmara de combustão, de modo a perceber, efetivamente, informação sobre o progresso do processo de combustão e as regiões de formação destes compostos numa caldeira industrial; A inserção de medidores de temperatura, permitirá verificar a influência desta variável na formação destes dois poluentes (CO e NO) e, ao mesmo tempo, permitirá a realização de um estudo mais aprofundado, para verificar a possibilidade de implementar um sistema SNCR.

Referências Bibliográficas

- Abuelnuor, A. A. A., Wahid, M. A., Hosseini, S. E., Saat, A., Saqr, K. M., Sait, H. H., Osman, M., 2014. *Characteristics of biomass in flameless combustion: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 33, 363-370.
- ANDRITZ, 2009. Manual Caldeira ANDRITZ – Descrição e Operação da Caldeira.
- Argyle, M. D., Bartholomew, C. H., 2015. *Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review*. Catalysts, 5, 145-269.
- Avelin, A., Skvaril, J., Aulin, R., Odlare, M., Dahlquist, E., 2014. *Forest biomass for bioenergy production – comparison of different forest species*. Energy Procedia, 61, 1820-1823.
- Basu, P., 2006. *Combustion and gasification in fluidized beds*.
- Blasi, C. D., Buonanno, F., Branca, C., 1999. *Reactivities of some biomass chars in air*. Carbon, 37, 1227-1238.
- Caneghem, J. V., Greef, J., Block, C., Vandecasteele, C., 2016. *NOx reduction in waste incinerators by selective catalytic reduction (SCR) instead of selective non catalytic reduction (SNCR) compared from a life cycle perspective: a case study*. Journal of Cleaner Production, 112, 4452-4460.
- Chyang, C., Wu, K., Lin, C., 2007. *Emission of nitrogen oxides in a vortexing fluidized bed combustor*. Fuel, 86, 234-243.
- Comissão de Agricultura e Mar, 2013. Relatório – Grupo de trabalho da biomassa. Assembleia da República.
- Costa, T. P., Quinteiro, P., Tarelho, L. A. C., Arroja, L., 2018. *Environmental impacts of forest biomass-to-energy conversion technologies: Grate furnace vs. fluidized bed furnace*. Journal of Cleaner Production, 171, 153-162.
- Dahlbom, R., Salamäki, J., Rantanen, L., 2016. *Technical Assessment and Investment Plan for auxiliary biomass boilers to fulfil emission limits set in LCP BAR Reference document and Industrial Emission Directive*. Portucel Soporcel Group.
- Demirbas, A., 2007. *Combustion of Biomass*. Energy Sources, 29, 549-561.
- DGEG – Direção Geral de Energia e Geologia, 2018. Combustíveis fósseis – estatísticas rápidas -nº153 – março de 2018.
- Duan, F., Zhang, J-P, Chyang, C-S, Wang, Y-J, Tso, J., 2014. *Combustion of crushed and pelletized peanut shells in a pilot-scale fluidized-bed combustor with flue gas recirculation*. Fuel Processing Technology, 128, 28-35.
- EPA – Environmental Protection Agency, 1999. *Technical Bulletin – Nitrogen oxides (NOx), why and how they are controlled*. United States.
- Eskilsson, D., Rönnbäck, M., Samuelsson, J., Tullin, C., 2004. *Optimization of efficiency and emissions in pellet burners*. Biomass and Bioenergy, 27, 541-546.

- European Commission, 2016. *BREF - Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large combustion plants*. Joint Research Centre. Final Draft.
- Glarborg, P., Jensen, A. D., Johnsson, J. E., 2003. *Fuel nitrogen conversion in solid fired systems*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 89-113.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., Bueno, J. L., 2013. *Biomass proximate analysis using thermogravimetry*. *Bioresource Technology*, 139, 1-4.
- Gómez-García, M. A., Pitchon, V., Kiennemann, A., 2005. *Pollution by nitrogen oxides: an approach to NOx abatement by using sorbing catalytic materials*. *Environmental International*, 31, 445-467.
- Houshfar, E., Skreiberg, Ø., Todorović, D., Skreiberg, A., Løvås, T., Jovović, A., Sørum, L., 2012. *NOX emission reduction by staged combustion in grate combustion of biomass fuels and fuel mixtures*. *Fuel*, 98, 29-40.
- Hupa, M., Karlström, O., Vainio, E., 2017. *Biomass combustion technology development – It is all about chemical details*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36, 113-134.
- IEA – International Energy Agency, 2007. *Good practice guidelines, Bioenergy Project Development and Biomass Supply*.
- Javed, M. T., Irfan, N., Gibbs, B. M., 2007. *Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction*. *Journal of Environmental Management*, 83, 251-289.
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles Jr., T. R., Miles, T. R., 1998. *Combustion properties of biomass*. *Fuel Processing Technology*, 54, 17-46.
- Khan, A. A., Jong, W., Jansens, P. J., Spliethoff, H., 2009. *Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies*. *Fuel Processing Technology*, 90, 21-50.
- Karlström, O., Brink, A., Biagini, E., Hupa, M., 2013. *Comparing reaction orders of antracite chars with bituminous coal chars at high temperature oxidation conditions*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34, 2427-2434.
- Khodaei, H., Guzzomi, F., Patiño, D., Rashidian, B., Yeoh, G. H., 2017. *Air staging strategies in biomass combustion-gaseous and particulate emission reduction potentials*. *Fuel Processing Technology*, 157, 29-41.
- Kuprianov, V. I., Janvijitsakul, K., Permchart, W., 2006. *Co-firing of sugar cane bagasse with rice husk in a conical fluidized-bed combustor*. *Fuel*, 85, 434-442.
- Matos, M. A. A., 2016. *Propriedades de gases e lequídos. Apontamentos teóricos da Unidade Curricular Processos Físico-Químicos e Biológicos do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.*

- McGill AirClean LCC, 2013. *DeNOx SCR Reactor – Selective catalytic reduction processing*. (http://www.mcgillairclean.com/assets/literature/deNOx_bro2013.pdf - consultado em 23 de janeiro de 2018)
- Mckendry, P., 2002a. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource Technology, 83, 37-46.
- Mckendry, P., 2002b. *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. Bioresource Technology, 83, 47-54.
- Mestso power, 2008. *Operation and maintenance manual – Process description*.
- Mladenović, M., Paprika, M., Mladenović, A., 2018. *Denitrification techniques for biomass combustion*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, 3350-3364.
- Nussbaumer, T., 2003. *Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction*. Energy & Fuels, 17, 1510-1521.
- Obernberger, I., Brunner, T., Bärnthaler, G., 2006. *Chemical properties of solid biofuels – significance and impact*. Biomass and Bioenergy, 30, 973-982.
- Radojevic, M., 1998. *Reduction of nitrogen oxides in flue gases*. Environmental Pollution, 102, 685-689.
- Saikaew, T., Supudonmak, P., Mekasut, L., Piumsomboon, P., 2012. *Emission of NOX and N2O from co-combustion of coal and biomasses in CFB combustor*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 10, 26-32.
- Sanlisoy, A., Melez, H., Carpinlioglu, M. O., 2017. *Characteristics of Solid Fuels for the Plasma Gasification*. Energy Procedia, 141, 282-286.
- Singh, Y. D., Mahana, P., Bora, U., 2017. *Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production*. Renewable Energy, 103, 490-500.
- Skalska, K., Miller, J. S., Ledakowicz, S., 2010. *Trends in NOx abatement: A review*. Science of the Total Environment, 408, 3976-3989.
- Sobrinho, A. J. F., 2016. *Análise Energética a uma Unidade Industrial de Combustão de Biomassa. Relatório de estágio para obtenção grau de Mestre*. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.
- Sommersacher, P., Brunner, T., Obernberger, I., Kienzl, N., Kanzian, W., 2013. *Application of novel and advanced fuel characterization tools for the combustion related characterization of different wood/kaolin and straw/kaolin mixtures*. Energy Fuels, 27, 5192-5206.
- Sorrels, J. L., Randall, D. D., Fry, C. R., Schaffner, K., 2016a. *Selective catalytic reduction*. U.S. Environmental Protection Agency. Chapter 2.

- Sorrels, J. L., Randall, D. D., Fry, C. R., Schaffner, K., 2016b. *Selective noncatalytic reduction*. U.S. Environmental Protection Agency. Chapter 1.
- Tarelho, L. A. C., Neves, D. S. F., Matos, M. A. A., 2011. *Forest biomass waste combustion in a pilot-scale bubbling fluidized bed combustor*. Biomass and bioenergy, 35, 1511-1523.
- Tarelho, L. A. C., Teixeira, E. R., Silva, D. F. R., Modolo, R. C. E., Labrincha, J. A., Rocha, F., 2015. *Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor*. Energy, 90, 387-402.
- Tarelho, L. A. C., 2017. Tecnologias de combustão de biomassa. Apontamentos teóricos da Unidade Curricular Conversão de Energias Renováveis do Mestrado em Sistemas Energéticos Sustentáveis e do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.
- The Navigator Company, 2016. Relatório e Contas 2016.
- The Navigator Company, 2016/2017. Relatório de sustentabilidade 2016/2017.
- The Navigator Company, 2017. Relatório e Contas 2017.
- UNDP – United Nations Development Programme, 2000. World energy assessment: energy and the challenge of sustainability. Washington, Communications Development Incorporated.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency, 2003. *Air pollution control technology fact sheet*. (<https://www3.epa.gov/ttn/catc/dir1/fscr.pdf>)
- Vääränen, T., 2008. Operation and maintenance manual. Portucel, Cacia Mill – Bark Boiler Retrofit.
- van Loo, S. & Koppejan, J. (ed.), 2008. *Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. London, Earthscan.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., 2013. *An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification*. Fuel, 105, 40-76.
- Vicente, E. D., Tarelho, L. A. C., Teixeira, E. R., Duarte, M., Nunes, T., Colombi, C., Gianelle, V., da Rocha, G. O., Sanchez de la Campa, A., Alves, C. A., 2016. *Emissions from the combustion of eucalypt and pine chips in a fluidized bed reactor*. Journal of Environmental Sciences, 42, 246-258.
- von der Heide, B., 2008. *SNCR Process – Best Available Technology for NOx reduction in waste to energy plants*. Milan, POWER-GEN Europe.
- WEC – World Energy Council, 2016. World Energy Resources, Bioenergy.
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E-U., Ogada, T., Siagi, Z., 2000. Combustion of agricultural residues. Progress in Energy and Combustion Science, 26, 1-27.

- WHO – World Health Organization, 2006. *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Global update 2005 – Summary of risk assessment*. WHO Press.
- Williams, A., Jones, J. M., Ma, L., Pourkashanian, M., 2012. *Progress in Energy and Combustion Science*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28, 113-137.
- Yin, C., Rosendahl, L. A., Kær, S. K., 2008. *Grate-firing of biomass for heat and power production*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 725-754.
- Zeng, T., Pollex, A., Weller, N., Lenz, V., Nelles, M., 2018. *Blended biomass pellets as fuel for small scale combustion appliances: effect of blending on slag formation in the bottom ash and pre-evaluation options*. *Fuel*, 212, 108-116.
- Decreto-Lei n.º 127/2013 de 30 de agosto. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território.

Anexo A – Cálculo poder calorífico

Anexo A.1 – PCS

O PCS foi calculado com base na análise elementar da biocombustível, baseado em van Loo & Koppejan (2008):

$$PCS = 34,91 * w_C + 117,83 * w_H + 10,05 * w_S - 10,34 * w_O - 1,51 * w_N - 2,11w_Z$$

Eq. A.1. 1

Em que,

PCS - Poder calorífico superior do combustível [$\text{MJ} \cdot \text{kg}_{\text{combustível.bs}}^{-1}$].

Com: w_C [$\text{kg}_{\text{carbono}} \cdot \text{kg}_{\text{combustível.bs}}^{-1}$]

w_H [$\text{kg}_{\text{hidrogénio}} \cdot \text{kg}_{\text{combustível.bs}}^{-1}$]

w_O [$\text{kg}_{\text{oxigénio}} \cdot \text{kg}_{\text{combustível.bs}}^{-1}$]

w_N [$\text{kg}_{\text{azoto}} \cdot \text{kg}_{\text{combustível.bs}}^{-1}$]

w_S [$\text{kg}_{\text{enxofre}} \cdot \text{kg}_{\text{combustível.bs}}^{-1}$]

w_Z [$\text{kg}_{\text{cinza}} \cdot \text{kg}_{\text{combustível.bs}}^{-1}$]

Anexo A.2 – PCI

O poder calorífico inferior foi determinado com base na relação com o PCS, de acordo com a seguinte expressão (Tarelho, 2017):

$$PCI = PCS - h_{fg,T} * (w_H * \frac{18}{2})$$

Eq. A.2. 1

Em que,

PCI – Poder calorífico inferior do combustível em base seca [$\text{MJ} \cdot \text{kg}_{\text{combustível.bs}}^{-1}$];

$h_{fg,T}$ – Entalpia de vaporização da água à temperatura de referência especificada (2,49 $\text{MJ} \cdot \text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ a $T_0=273 \text{ K}$);

Anexo B - Condições de referência

Tabela B. 1. Condições de referência e composição do ar admitidas para efeito de cálculos.

Pressão	P₀	Pa	101300
Temperatura	T₀	K	273
Constante dos gases ideais	R	m ³ ·Pa·K ⁻¹ ·kmol ⁻¹	8314
Fração de oxigénio no ar	y_{O₂,AR}	kmol _{O₂} ·kmol _{ar seco} ⁻¹	0,21
Fração de azoto no ar	y_{N₂,AR}	kmol _{N₂} ·kmol _{ar seco} ⁻¹	0,79
Massa molar oxigénio	M_{O₂}	kg _{O₂} ·kmol _{O₂} ⁻¹	32
Massa molar Azoto	M_{N₂}	kg _{N₂} ·kmol _{N₂} ⁻¹	28
Massa molar ar seco	M_{Ar seco}	kg _{Ar seco} ·kmol _{Ar seco} ⁻¹	28,84

Anexo C – Cálculo velocidade de fluidização

A velocidade de fluidização do leito pode ser calculada com a seguinte equação (baseado em Tarelho, 2017):

$$u_f = \frac{G_V}{A_b}$$

Eq. C. 1

Em que,

u_f – Velocidade de fluidização através do leito, às condições P e T de serviço [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$];

G_V – Caudal volumétrico do gás de fluidização, às condições P e T de serviço [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$];

A_b – Área da secção transversal do leito [m^2].

E, segundo Basu (2006), a velocidade mínima de fluidização pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

$$u_{mf} = \frac{\mu_g}{d_p * \rho_g} [(C_1^2 + C_2 * Ar)^{0,5} - C_1]$$

Eq. C. 2

Onde,

$$Ar = \frac{\rho_g * (\rho_p - \rho_g) * g * d_p^3}{\mu_g^2}$$

Eq. C. 3

$$C_1 = 27,2$$

$$C_2 = 0,0408$$

Em que,

u_{mf} – Velocidade de mínima fluidização [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$];

d_p – Diâmetro médio superfície-volume das partículas do leito [m];

μ_g – Viscosidade do gás, às condições P e T de serviço [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$];

ρ_g – Massa volúmica do gás (condições P e T de serviço) [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$];

ρ_p – Massa volúmica das partículas do leito [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$];

g – Aceleração da gravidade [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$];

Onde, de acordo com Matos (2016), a densidade do gás (considerando uma mistura gasosa ideal) é calculada através da seguinte expressão:

$$\rho_g = \frac{m_g}{V_g} = \frac{P_s * M_{ga}}{R * T_s}$$

Eq. C. 4

Em que,

m_g – Massa do gás [kg];

V_g – Volume de gás [m³];

P_s – Pressão de serviço [Pa];

T_s – Temperatura de serviço [K];

M_{ga} – Massa molar da mistura de gás [kg·kmol⁻¹]

R – Constante dos gases ideais [m³·Pa·K⁻¹·kmol⁻¹]

$$M_{ga} = \sum(y_i * M_i)$$

Eq. C. 5

Onde i , represente cada componente presente no gás (O₂, CO₂, CO, NO₂, N₂).

y_i – Fração molar de cada componente presente na mistura gasosa [kmol _{i} ·kmol_{gás}⁻¹];

M_i – Massa molar de cada componente presente na mistura gasosa [kg _{i} ·kmol _{i} ⁻¹]

E, a viscosidade dinâmica de uma mistura gasosa é calculada através da seguinte expressão:

$$\mu_g = \frac{\sum(y_i * \mu_i * \sqrt{M_i})}{\sum(y_i * \sqrt{M_i})}$$

Eq. C. 6

E, μ_i depende da temperatura de serviço, sendo calculado através da seguinte forma:

$$\mu_i = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3$$

Eq. C. 7

Em que,

a_0 , a_1 , a_2 , a_3 – Parâmetros de regressão da viscosidade dinâmica de cada gás puro, presentes na tabela C.1;

Tabela C. 1. Parâmetros de regressão da viscosidade dinâmica de cada gás puro, μ_i [kg·m⁻¹·s⁻¹].

Gás	a_0	a_1	a_2	a_3	Gama (K)
O ₂	0,26918·10 ⁻⁵	0,68519·10 ⁻⁷	-0,29857·10 ⁻¹⁰	0,75600·10 ⁻¹⁴	250 – 1500
CO ₂	-0,16636·10 ⁻⁵	0,63064·10 ⁻⁷	-0,26223·10 ⁻¹⁰	0,58813·10 ⁻¹⁴	250 – 1500
CO	0,30012·10 ⁻⁵	0,56504·10 ⁻⁷	-0,23998·10 ⁻¹⁰	0,62734·10 ⁻¹⁴	250 – 1500
NO ₂	-0,22922·10 ⁻⁵	0,68043·10 ⁻⁷	-0,23458·10 ⁻¹⁰	0,45469·10 ⁻¹⁴	200 – 2000
N ₂	0,31619·10 ⁻⁵	0,56192·10 ⁻⁷	-0,24148·10 ⁻¹⁰	0,61370·10 ⁻¹⁴	250 – 1500

Anexo D – Cálculo caudal biomassa

Anexo D.1 – Através balanço mássico elementar ao carbono

O balanço mássico da combustão de um combustível sólido traduz o princípio geral da conversão da massa numa fornalha, em estado estacionário.

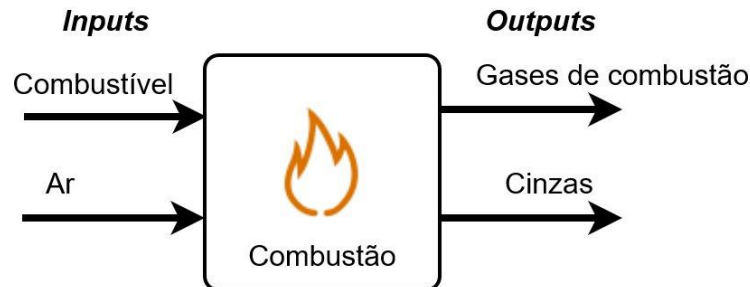


Figura D.1. 1. Princípio geral da conservação da massa num processo de combustão, em estado estacionário.

O balanço mássico a um sistema de combustão é calculado para um dado conjunto de condições operatórias (composição elementar do combustível a queimar e excesso de ar, composição e quantidade dos gases de combustão e composição e quantidade de resíduos sólidos (cinzas) produzidos).

O balanço mássico elementar é realizado em torno de cada elemento químico j e considera a abundância de cada um dos compostos que ocorrem nos produtos que contêm esse elemento químico. O balanço mássico elementar relativo ao carbono, que aqui se apresenta, é um balanço mássico simplificado, é baseado num conjunto de espécies maioritárias. Considerou-se que todo C presente no combustível foi oxidado a CO_2 e CO , não existindo carbono inqueimado nas cinzas, para efeitos de cálculo.

Desta forma o caudal mássico de carbono total associado ao combustível que foi convertido em CO_2 e CO durante o processo de combustão, $\dot{m}_{C,total} [\text{kg C total} \cdot \text{h}^{-1}]$, é calculado através das seguintes expressões:

$$\dot{m}_{C,total} = \dot{m}_{C,bio} + \dot{m}_{C,GN}$$

Eq. D.1. 1

$$\dot{m}_{C,bio} = \dot{m}_{C,total} - \dot{m}_{C,GN}$$

Eq. D.1. 2

$$\dot{m}_{C,total} = \dot{m}_{C,CO_2} + \dot{m}_{C,CO}$$

Eq. D.1. 3

Em que,

$\dot{m}_{C,bio}$ – Caudal mássico de carbono associado à biomassa que foi convertido em CO_2 e CO durante o processo de combustão [$\text{kg}_{C,bio} \cdot \text{h}^{-1}$];

$\dot{m}_{C,GN}$ – Caudal mássico de carbono associado ao gás natural que foi convertido em CO₂ e CO durante o processo de combustão [kg_C·h⁻¹];

\dot{m}_{C,CO_2} – Caudal mássico de carbono convertido em CO₂ [kg_C·h⁻¹];

$\dot{m}_{C,CO}$ – Caudal mássico de carbono convertido em CO [kg_C·h⁻¹];

E, tendo por base os dados disponíveis para efetuar o cálculo:

$$y_{CO_2} \left(\frac{\text{kmol } CO_2}{\text{kmol gás seco}} \right); x_{CO,11\%O_2} \left(\frac{\text{mg } CO}{\text{Nm}^3 \text{ gás seco}} \right); G_{gs} \left(\frac{\text{Nm}^3 \text{ gás seco}}{h} \right); \dot{G}_{GN} \left(\frac{\text{Nm}^3 \text{ gás natural}}{h} \right)$$

Utilizou-se as seguintes expressões:

$$\dot{m}_{C,CO_2} = y_{CO_2} * \sigma_{C,CO_2} * M_C * G_{gs} * \frac{1}{v_{PTN}}$$

Eq. D.1. 4

$$\dot{m}_{C,CO} = x_{CO,11\%O_2} * \left(\frac{21 - y_{O_2 \text{ medido}}}{21 - 11} \right) * \sigma_{C,CO} * \frac{M_C}{M_{CO}} * \frac{1}{10^6} * G_{gs}$$

Eq. D.1. 5

Em que,

y_{CO_2} – Fração molar de CO₂ no gás de exaustão seco [kmol_{CO₂}·kmol_{gás seco}⁻¹];

$x_{CO,11\%O_2}$ – Concentração mássica de CO no gás de exaustão seco, corrigido para 11% O₂ [mg_{CO}·Nm⁻³_{gás seco}];

G_{gs} – Caudal volúmico de gás de exaustão seco [Nm³_{gás seco}·h⁻¹];

σ_{C,CO_2} e $\sigma_{C,CO}$ – Estequiometria de reação (kmol_C·kmol_{CO₂}⁻¹ e kmol_C·kmol_{CO}⁻¹ respetivamente);

v_{PTN} – Volume molar às condições normais (P₀ e T₀) (22,4 Nm³·kmol⁻¹);

$$\dot{m}_{C,GN} = \dot{G}_{GN} * \rho_{GN} * w_{C,GN}$$

Eq. D.1. 6

Em que,

\dot{G}_{GN} - Caudal volumétrico de gás natural [Nm³·h⁻¹];

ρ_{GN} – Densidade normal do gás natural (kg·Nm⁻³, ver Tabela 4.7);

$w_{C,GN}$ – Teor mássico de carbono no gás natural (kg_C·kg_{GN}⁻¹, ver Tabela 4.6);

Por fim,

$$\dot{m}_{bio} = \left(\dot{m}_{C,bio} * \frac{1}{w_{C,bio}} \right) * 10^{-3}$$

Eq. D.1. 7

Em que,

\dot{m}_{bio} – Caudal mássico da biomassa em base seca utilizada durante o processo de combustão [$\text{ton}_{\text{bio bs}} \cdot \text{h}^{-1}$];

$w_{C,bio}$ – Teor mássico de carbono na biomassa em base seca ($\text{kg}_C \cdot \text{kg}_{\text{bio bs}}^{-1}$, ver Tabela 4.4)

Anexo D.2 – Através balanço de energia global

$$\eta_{th} = \frac{Q_{vapor}}{E_{Comb}}$$

Eq. D.2. 1

Em que,

η_{th} - Rendimento térmico da caldeira (85%, valor assumido para a CA5)

Q_{vapor} – Potência térmica associada ao fluido (vapor) à saída da caldeira [$\text{MJ} \cdot \text{h}^{-1}$];

E_{Comb} – Potência térmica associada aos combustíveis utilizados [$\text{MJ} \cdot \text{h}^{-1}$].

Onde,

$$Q_{vapor} = \dot{m}_{vapor AP} \frac{10^3}{3600} * (h_{vapor} - h_{liquido})$$

Eq. D.2. 2

Em que,

$\dot{m}_{vapor AP}$ – Caudal mássico do fluido (vapor alta pressão) [$\text{ton} \cdot \text{h}^{-1}$];

h_{vapor} – Entalpia específica do fluido (vapor sobreaquecido) à saída da caldeira à pressão e temperatura de operação, $P_s=60\text{bar}$ e $T_s=420^\circ\text{C}$, respetivamente ($3,23 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$);

$h_{liquido}$ – Entalpia específica do fluido (água de alimentação no estado líquido) à temperatura de operação, $T_s=125^\circ\text{C}$ ($0,51 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$);

$$E_{Comb} = E_{bio} + E_{GN} + E_{fuel}$$

Eq. D.2. 3

Em que,

E_{bio} – Potência térmica associada à biomassa [$\text{MJ} \cdot \text{h}^{-1}$];

E_{GN} – Potência térmica associada ao gás natural [$\text{MJ}\cdot\text{h}^{-1}$];

E_{fuel} – Potência térmica associada ao fuelóleo [$\text{MJ}\cdot\text{h}^{-1}$];

$$E_{GN} = \frac{G_{GN}}{3600} * PCI_{GN}$$

Eq. D.2. 4

PCI_{GN} – Poder calorífico inferior do Gás natural [$\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$];

G_{GN} – Caudal volumétrico de gás natural [$\text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$];

$$E_{fuel} = \dot{m}_{fuel} * \frac{10^3}{3600} * PCI_{fuel}$$

Eq. D.2. 5

PCI_{fuel} – Poder calorífico inferior do fuelóleo [$\text{MJ}\cdot\text{kg}_{fuel}^{-1}$];

\dot{m}_{fuel} – Caudal mássico de fuelóleo [$\text{ton}\cdot\text{h}^{-1}$];

$$E_{bio} = \frac{Q_{vapor}}{\eta_{th}} - E_{GN} + E_{fuel}$$

Eq. D.2. 6

$$E_{bio} = \dot{m}_{bio} * 10^3 * PCI_{bio} - \dot{m}_{bio} * 10^3 * W_{w,bs} * h_{H2O,@Tref}$$

Eq. D.2. 7

Em que,

PCI_{bio} – Poder calorífico inferior da biomassa em base seca [$\text{MJ}\cdot\text{kg}_{bio\ bs}^{-1}$];

$h_{H2O,@Tref}$ – Calor latente de vaporização da biomassa à temperatura de referência, 2,44 $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$;

$W_{w,bs}$ - Teor de humidade da biomassa em base seca [$\text{kg}_{H2O}\cdot\text{kg}_{bio\ bs}^{-1}$];

$$\dot{m}_{bio} = \frac{E_{bio}}{PCI_{bio} - W_{w,bs} * h_{H2O,@Tref}} * 10^{-3}$$

Eq. D.2. 8

Anexo E – Cálculo quantidade ar/combustível

A razão estequiométrica de oxigénio pode ser calculada através da seguinte equação:

$$r [-] = \frac{W_a}{W_s}$$

Eq. E.1

Em que,

W_a – Fração mássica entre o oxigénio verdadeiramente utilizado e a mistura do combustível em base seca [$\text{kg}_{\text{O}_2 \text{ atual}} \cdot \text{kg}_{\text{comb. bs}}^{-1}$];

W_s – Fração mássica entre o oxigénio estequiométrico e a mistura de combustível em base seca [$\text{kg}_{\text{O}_2 \text{ esteq}} \cdot \text{kg}_{\text{comb. bs}}^{-1}$];

Ou, a estequiometria de ar pode ser calculada através da seguinte equação:

$$r [-] = \frac{W_{as}}{W_{ss}}$$

Eq. E. 2

Em que,

W_{as} - Fração mássica entre o ar verdadeiramente utilizado e a mistura do combustível em base seca [$\text{kg}_{\text{ar atual}} \cdot \text{kg}_{\text{comb. bs}}^{-1}$];

W_{ss} - Fração mássica entre o ar estequiométrico e a mistura de combustível em base seca [$\text{kg}_{\text{ar esteq}} \cdot \text{kg}_{\text{comb. bs}}^{-1}$];

Onde,

$$W_s = M_{\text{O}_2} * \left[\sum \left(Y_{s,j} * \frac{w_j}{M_j} \right) - \frac{w_o}{M_{\text{O}_2}} \right]$$

Eq. E. 3

Em que,

w_j - Fração mássica relativa a cada elemento presente na massa do combustível em base seca [$\text{kg}_j \cdot \text{kg}_{\text{comb. bs}}^{-1}$];

$Y_{s,j}$ - Consumo estequiométrico de oxigénio [$\text{kmol}_{\text{O}_2 \text{ esteq}} \cdot \text{kmol}_{\text{elemento ou composto } j \text{ do reagente}}^{-1}$] (Tabela E.2.1)

M_j - Massa molar de j [$\text{kg}_{\text{elemento } j} \cdot \text{kmol}_{\text{elemento ou composto } j}^{-1}$] (Tabela E.2.2)

A fração mássica relativa a cada elemento presente na massa de combustível é calculada da seguinte forma:

$$w_j = \left(w_{j,bio} * \frac{\dot{m}_{bio}}{\dot{m}_{comb}} \right) + \left(w_{j,comb_auxiliar} * \frac{\dot{m}_{comb_auxiliar}}{\dot{m}_{comb}} \right)$$

Eq. E. 4

Em que,

$w_{j,bio}$ - Fração mássica relativa a cada elemento presente na massa da biomassa [$kg_j \cdot kg_{bio}^{-1}$];

$w_{j,comb_auxiliar}$ - Fração mássica relativa a cada elemento presente na massa do combustível auxiliar [$kg_j \cdot kg_{comb.auxiliar}^{-1}$];

\dot{m}_{comb} - Caudal mássico em bs de todos os combustíveis utilizados durante o processo de combustão [$ton_{comb} \cdot h^{-1}$];

\dot{m}_{biom} - Caudal mássico da biomassa em bs utilizada durante o processo de combustão [$ton_{biom} \cdot h^{-1}$];

$\dot{m}_{comb.auxiliar}$ - Caudal mássico de combustíveis auxiliares (gás natural e/ou fuelóleo) utilizados durante o processo de combustão [$ton_{comb.auxiliar} \cdot h^{-1}$];

Onde,

$$\dot{m}_{comb} = \dot{m}_{bio} + \dot{m}_{comb.auxiliar}$$

Eq. E. 5

Tabela E.2. 1

$Y_{s,C}$	$Y_{s,H2}$	$Y_{s,S}$
1	0,5	1

Tabela E.2. 2

M_C	M_{H2}	M_S
12	2	32

No caso de ar atmosférico, a razão estequiométrica de ar (W_{ss}) é dada pela seguinte expressão:

$$W_{ss} = W_s * \left(1 + 3,76 * \frac{M_{N2}}{M_{O2}} + 7,63 * W_{VA} * \frac{M_{H2O}}{M_{O2}} \right)$$

Eq. E. 6

Em que,

W_s - Fração mássica entre o oxigénio estequiométrico e a mistura de combustível em base seca [$kg_{O2} \text{ esteq} \cdot kg_{comb.}^{-1}$];

W_{VA} - Razão mássica de vapor de água no ar de combustão [$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}_{\text{ar seco}}^{-1}$];

O consumo atual de ar consiste no consumo total de ar que é verdadeiramente utilizado durante o processo de combustão (engloba todo o ar injetado na fornalha).

$$W_{as} = G_a * \frac{P_0 * M_{ar_{seco}}}{R * T_0} * \frac{1}{\dot{m}_{comb} * \frac{10^3}{3600}}$$

Eq. E. 7

Em que,

W_{as} - Fração mássica entre o ar verdadeiramente utilizado e a mistura do combustível em base seca [$\text{kg}_{\text{ar atual}} \cdot \text{kg}_{\text{comb.bs}}^{-1}$];

G_a - Caudal volumétrico de ar total injetado na fornalha [$\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$];

\dot{m}_{comb} - Caudal mássico de todos os combustíveis utilizados durante o processo de combustão em bs [$\text{ton}_{\text{comb}} \cdot \text{h}^{-1}$];

Anexo F – Cálculo do teor de humidade da biomassa CTB

De modo a calcular o teor de humidade da mistura de biomassa para os meses da CTB, foi calculado inicialmente o total de biomassa em base seca através do método BMEC.

Posteriormente, com base nos valores de caudais mensais de cada tipo de biomassa externa em base tal e qual ($\dot{m}_{k,btq,m}$, $\text{ton}_{btq} \cdot \text{mês}^{-1}$), apresentado no REM e no teor de humidade média para cada tipo de biomassa ($w_{w,btq}$), apresentada na Tabela 4.2, calculou-se o caudal mássico de cada tipo de biomassa em base seca ($\dot{m}_{k,bs}$, $\text{ton}_{bs} \cdot \text{mês}^{-1}$), através da seguinte equação:

$$\dot{m}_{k,bs,m} = \dot{m}_{k,btq,m} * (1 - w_{w,btq})$$

Eq. F. 1

Onde, k representa cada tipo de biomassa externa, CFF, Bi, L/C, BFRC e RM (rolaria mista).

Tabela F. 1. Exemplo dos caudais de biomassa mensais em [$\text{ton}_{btq} \cdot \text{mês}^{-1}$] e em [$\text{ton}_{bs} \cdot \text{mês}^{-1}$], relativos ao mês de outubro da CTB.

	CFF	Bi	L/C	BFRC	RM	Total de biomassa
$\dot{m}_{k,btq,m}$ ($\text{ton}_{btq}/\text{mês}$)	5242	672	288	260	550	7012
$\dot{m}_{k,bs,m}$ ($\text{ton}_{bs}/\text{mês}$)	2614	209	482	177	394	3875

Tendo estes caudais em base seca, calculou-se o caudal mássico de casca própria em base seca ($\dot{m}_{CP,bs,m}$, $\text{ton}_{bs} \cdot \text{mês}^{-1}$), através da subtração entre o caudal total de biomassa em bs ($\dot{m}_{bio,m}$, $\text{ton}_{bs} \cdot \text{mês}^{-1}$), calculada através do método BMEC, e o caudal total de biomassa externa em bs ($\sum \dot{m}_{k,bs}$, $\text{ton}_{bs} \cdot \text{mês}^{-1}$).

$$\dot{m}_{CP,bs,m} = \dot{m}_{bio,m} - \sum \dot{m}_{k,bs,m}$$

Eq. F. 2

Obtendo um caudal de casca própria em bs de $\dot{m}_{CP,bs,m} = 2968 \text{ ton}_{bs} \cdot \text{mês}^{-1}$.

De seguida determinou-se o caudal de casca própria em $\text{ton}_{btq} \cdot \text{mês}^{-1}$ ($\dot{m}_{CP,btq,m}$), com base no seu teor médio de humidade, obtendo um valor de $6329 \text{ ton}_{btq} \cdot \text{mês}^{-1}$.

E por fim, calculou-se o teor de humidade total da mistura de biomassa, através da seguinte equação:

$$w_{w,bio} = \left(\frac{\dot{m}_{CP,btq,m}}{\dot{m}_{bio,btq,m}} * w_{w,CP} \right) + \left(\frac{\dot{m}_{CFF,btq,m}}{\dot{m}_{bio,btq,m}} * w_{w,CFF} \right) + \left(\frac{\dot{m}_{Bi,btq,m}}{\dot{m}_{bio,btq,m}} * w_{w,Bi} \right) \\ + \left(\frac{\dot{m}_{L/C,btq,m}}{\dot{m}_{bio,btq,m}} * w_{w,L/C} \right) + \left(\frac{\dot{m}_{BFRC,btq,m}}{\dot{m}_{bio,btq,m}} * w_{w,BFRC} \right) + \left(\frac{\dot{m}_{RM,btq,m}}{\dot{m}_{bio,btq,m}} * w_{w,RM} \right)$$

Eq. F. 3

Onde,

$$\dot{m}_{bio,btq,m} = \sum \dot{m}_{k,btq} + \dot{m}_{CP,btq,m}$$

Eq. F. 4

Obtendo um teor de humidade médio da mistura de biomassa de, 49%.

Em que,

$\dot{m}_{CP,btq,m}$ - Caudal mássico mensal de casca própria [ton_{btq}·mês⁻¹];

$\dot{m}_{CFF,btq,m}$ - Caudal mássico mensal de casca da Figueira da Foz [ton_{btq}·mês⁻¹];

$\dot{m}_{Bi,btq,m}$ - Caudal mássico mensal de bicadas [ton_{btq}·mês⁻¹];

$\dot{m}_{L/C,btq,m}$ - Caudal mássico mensal de lenho/cepo [ton_{btq}·mês⁻¹];

$\dot{m}_{BFRC,btq,m}$ - Caudal mássico mensal de biomassa residual florestal/casca [ton_{btq}·mês⁻¹];

$\dot{m}_{RM,btq,m}$ - Caudal mássico mensal de rolaria mista [ton_{btq}·mês⁻¹];

$w_{w,CP}$ - Teor de humidade presente na casca própria [%];

$w_{w,CFF}$ - Teor de humidade presente na casca da Figueira da Foz [%];

$w_{w,Bi}$ - Teor de humidade presente nas bicadas [%];

$w_{w,L/C}$ - Teor de humidade presente no lenho/cepo [%];

$w_{w,BFRC}$ - Teor de humidade presente na biomassa residual florestal/casca [%];

$w_{w,RM}$ - Teor de humidade presente na rolaria mista [%];

Nota: Considerou-se que a rolaria mista apresentava o mesmo teor de humidade que as bicadas, por falta de informação.

Anexo G – Cálculo do rácio de conversão de N/NO₂

Foi considerado, que todo o NO formado durante a combustão foi derivado da oxidação do azoto presente no combustível. Assim, o rácio de conversão do azoto presente no combustível em NO durante o processo de combustão em ambas as caldeiras, foi calculado através da seguinte expressão:

$$\text{Conversão } N - NO_2/N_{comb} = \frac{w_{N-NO_2}}{w_N}$$

Eq.G. 1

Em que,

w_{N-NO_2} - Fração mássica de azoto presente na massa do combustível convertido em NO₂ [$\text{kg}_{N-NO_2} \cdot \text{kg}_{comb.bs}^{-1}$];

w_N - Fração mássica de azoto presente na massa do combustível [$\text{kg}_N \cdot \text{kg}_{comb.bs}^{-1}$];

Onde,

$$w_{N/NO_2} = \frac{\dot{m}_N}{\dot{m}_{comb} * 10^3}$$

Eq.G. 2

$$w_N = \left(w_{N,bio} + \frac{\dot{m}_{bio}}{\dot{m}_{comb}} \right) + \left(w_{N,comb_auxiliar} + \frac{\dot{m}_{comb_auxiliar}}{\dot{m}_{comb}} \right)$$

Eq.G. 3

$$\dot{m}_N = x_{NOx,medido} * G_{gs} * 10^{-6} * \frac{M_N}{M_{NO_2}}$$

Eq.G. 4

Em que,

\dot{m}_N - Caudal mássico de azoto total associado ao combustível que foi convertido em NO₂ durante o processo de combustão [$\text{kg}_N \cdot \text{h}^{-1}$];

\dot{m}_{comb} - Caudal mássico de todos os combustíveis utilizados durante o processo de combustão em base seca [$\text{ton}_{comb} \cdot \text{h}^{-1}$];

$w_{N,bio}$ - Fração mássica de azoto presente na massa de biomassa em base seca [$\text{kg}_N \cdot \text{kg}_{biomassa.bs}^{-1}$];

$w_{N,comb_auxiliar}$ - Fração mássica de azoto presente na massa do combustível auxiliar [$\text{kg}_N \cdot \text{kg}_{comb.Auxiliar.bs}^{-1}$];

\dot{m}_{bio} - Caudal mássico da biomassa utilizada durante o processo de combustão em base seca [$\text{ton}_{bio.bs} \cdot \text{h}^{-1}$];

$\dot{m}_{comb.auxiliar}$ - Caudal mássico de combustíveis auxiliares (gás natural e fuelóleo) utilizados durante o processo de combustão [$\text{ton}_{comb.auxiliar} \cdot \text{h}^{-1}$];

$x_{NOx,medido}$ – Concentração de NOx no gás de exaustão seco à percentagem de O₂ medido [$mgNO_2 \cdot Nm_{gás\ seco}^{-3}$];

G_{gs} – Caudal volúmico de gás de exaustão seco [$Nm^3_{gás\ seco} \cdot h^{-1}$];

M_N - Massa molar de azoto elementar [$kg_N \cdot kmol_N^{-1}$];

M_{NO_2} - Massa molar de dióxido de azoto [$kg_{NO_2} \cdot kmol_{NO_2}^{-1}$];

No caso da CA5, de modo a possibilitar o cálculo de \dot{m}_N , foi necessário ainda determinar o G_{gs} , uma vez que não existe medição contínua desta variável.

Desta forma, foi necessário recorrer ao balanço de massa elementar ao carbono, no entanto é de salientar que este cálculo já envolve o caudal mássico de biomassa que já tinha sido determinado através do balanço energético global. Tendo em conta as expressões de balanço elementar ao carbono apresentadas no Anexo D.1, o caudal de gás de exaustão foi calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$G_{GS,CA5} = \frac{\dot{m}_{carbono\ total} * v_{PTN}}{(M_C * y_{CO_2} * \sigma_{C,CO_2}) + (x_{CO} * \sigma_{C,CO} * \frac{M_C}{M_{CO}} * \frac{1}{10^6})}$$

Eq.G. 5

Onde,

$$\dot{m}_{carbono\ total} = (w_{C,bio} * \dot{m}_{bio} * 10^3) + (w_{C,comb_{auxiliar}} * \dot{m}_{comb_{auxiliar}} * 10^3)$$

Eq.G. 6

Anexo H – Cálculo do teor de azoto presente no combustível

De modo a possibilitar a determinação da fração de biomassa face ao combustível total utilizado nos meses em análise, calculou-se inicialmente a biomassa total diária com base no balanço elementar ao carbono, apresentado no Anexo D. Posteriormente, calculou-se o caudal mássico de biomassa total mensal ($\dot{m}_{bio,m}, ton_{bio\ bs} \cdot mês^{-1}$), fazendo um somatório do caudal diário de biomassa.

O caudal mássico mensal de gás natural ($\dot{m}_{GN,m}, ton_{GN} \cdot mês^{-1}$) foi calculado através da seguinte expressão:

$$\dot{m}_{GN,m} = \sum(\dot{G}_{GN,n} * 24) * \rho_{GN} * 10^{-3}$$

Eq. H. 1

$\dot{G}_{GN,n}$ – Caudal volumétrico médio de gás natural correspondente a cada dia n do mês [$Nm^3 \cdot h^{-1}$];

ρ_{GN} – Densidade normal do gás natural ($kg \cdot Nm^{-3}$, ver Tabela 4.7);

Desta forma, a fração de biomassa em bs no combustível total em bs consumido ($W_{Bio}, \%$) é dada pela seguinte expressão:

$$W_{Bio} = \frac{\dot{m}_{bio,m}}{\dot{m}_{comb,m}} * 100$$

Eq. H. 2

Onde,

$$\dot{m}_{comb,m} = \dot{m}_{bio,m} + \dot{m}_{GN,m}$$

Eq. H. 3

Para além disto, de modo a calcular a fração mássica de cada tipo de biomassa recorreu-se ao REM (Relatório estatístico mensal da empresa) relativo à CTB, que no qual, apresenta os caudais mássicos mensais de biomassa em base tal e qual, associados aos diferentes tipos de biomassa externa consumida, que são determinados com base na sua pesagem. No entanto, este relatório apresenta uma falha, não possui o caudal mássico consumido de casca própria. Assim, de modo a calcular o caudal mássico de casca própria, recorreu-se aos cálculos apresentados no Anexo F, Eq F.1 e Eq. F.2.

Assim, tendo os caudais mássicos mensais de cada tipo de biomassa, calculou-se a sua fração mássica [%],

$$W_{k,bio} = \frac{\dot{m}_{k,bs,m}}{\dot{m}_{bio,m}} * 100, W_{CP,bio} = \frac{\dot{m}_{CP,bs,m}}{\dot{m}_{bio,m}} * 100$$

Eq. H. 4

E, por fim, determinou-se o teor de azoto presente do combustível ($w_{N,comb},\%$),

$$w_{N,comb} = \left(\frac{\dot{m}_{CP,bs,m}}{\dot{m}_{comb,m}} * w_{N,CP} \right) + \left(\frac{\dot{m}_{CFF,bs,m}}{\dot{m}_{comb,m}} * w_{N,CFF} \right) + \left(\frac{\dot{m}_{Bi,bs,m}}{\dot{m}_{comb,m}} * w_{N,Bi} \right) \\ + \left(\frac{\dot{m}_{\frac{L}{C},bs,m}}{\dot{m}_{comb,m}} * w_{N,L/C} \right) + \left(\frac{\dot{m}_{BFRC,bs,m}}{\dot{m}_{comb,m}} * w_{N,BFRC} \right) + \left(\frac{\dot{m}_{RM,bs,m}}{\dot{m}_{comb,m}} * w_{N,RM} \right) \\ + \left(\frac{\dot{m}_{GN,m}}{\dot{m}_{comb,m}} * w_{N,GN} \right)$$

Eq. H. 5

Em que,

$\dot{m}_{CP,bs,m}$ - Caudal mássico mensal de casca própria [ton bs·mês⁻¹];

$\dot{m}_{CFF,bs,m}$ - Caudal mássico mensal de casca da Figueira da Foz [ton bs·mês⁻¹];

$\dot{m}_{Bi,bs,m}$ - Caudal mássico mensal de bicadas [ton bs·mês⁻¹];

$\dot{m}_{\frac{L}{C},bs,m}$ - Caudal mássico mensal de lenho/cepo [ton bs·mês⁻¹];

$\dot{m}_{BFRC,bs,m}$ - Caudal mássico mensal de biomassa residual florestal/casca [ton bs·mês⁻¹];

$\dot{m}_{RM,bs,m}$ - Caudal mássico mensal de rolaria mista [ton bs·mês⁻¹];

$\dot{m}_{GN,bs,m}$ - Caudal mássico mensal de gás natural [ton bs·mês⁻¹];

$w_{N,CP}$ - Teor de azoto presente na casca própria [%];

$w_{N,CFF}$ - Teor de azoto presente na casca da Figueira da Foz [%];

$w_{N,Bi}$ - Teor de azoto presente nas bicadas [%];

$w_{N,L/C}$ - Teor de azoto presente no lenho/cepo [%];

$w_{N,BFRC}$ - Teor de azoto presente na biomassa residual florestal/casca [%];

$w_{N,RM}$ - Teor de azoto presente na rolaria mista [%];

$w_{N,GN}$ - Teor de azoto presente no gás natural [%];

Nota: Considerou-se, mais uma vez, que a rolaria mista apresentava um teor de azoto igual ao das bicadas, por falta de informação.

Anexo I – Cálculo solução amónia

Tendo por base os dados disponíveis de:

G_{gs} – Caudal volúmico de gás de exaustão seco [$\text{Nm}^3_{\text{gás seco}} \cdot \text{h}^{-1}$];

$y_{\text{O}_2_medida}$ – Percentagem de oxigénio medida no gás de exaustão [%];

$x_{\text{NOx},6\% \text{O}_2}$ – Concentração de NOx no gás de exaustão seco corrigido a 6% v O₂ [$\text{mg}_{\text{NO}_2} \cdot \text{Nm}^{-3}_{\text{gás seco}}$];

Inicialmente calculou-se a concentração de NOx para o teor de oxigénio medido, $x_{\text{NOx},medido}$ [$\text{mg}_{\text{NO}_2} \cdot \text{Nm}^{-3}_{\text{gás seco}}$]:

$$x_{\text{NOx},medido} = x_{\text{NOx},6\% \text{O}_2} * \left(\frac{21 - y_{\text{O}_2_medida}}{21 - 6} \right)$$

Eq. I. 1

E, calculou-se também a concentração de NOx estabelecida ($200 \text{ mg}_{\text{NO}_2} \cdot \text{Nm}^{-3}$) como limite ($x_{\text{NOx},VLE}$) à percentagem de oxigénio medida no gás de exaustão, tendo em consideração a mesma equação ($x_{\text{NOx},medido,VLE}$).

De seguida, procedeu-se ao cálculo da concentração de NOx que seria necessário reduzir. Foi estabelecido uma condição lógica, de modo a devolver um valor igual a zero quando $x_{\text{NOx},medido}$ não era superior a $x_{\text{NOx},medido,VLE}$.

$$x_{\text{NOx},reduzir} = SE(x_{\text{NOx},medido} > x_{\text{NOx},medido,VLE}; x_{\text{NOx},medido} - x_{\text{NOx},medido,VLE}; 0)$$

Eq. I. 2

Para além disto, a concentração de NOx a reduzir, encontra-se expressa em NO₂, mas a reação predominante que ocorre dentro da câmara de combustão é com o NO (porque os óxidos de azoto emitidos durante o processo de combustão são maioritariamente constituídos por NO) (ver reação viii, Capítulo 3). Assim, é necessário converter esta concentração expressa em $\text{mg}_{\text{NO}_2} \cdot \text{Nm}^{-3}$ para $\text{mg}_{\text{NO}} \cdot \text{Nm}^{-3}$, através da seguinte equação:

$$x_{\text{NO},reduzir} = x_{\text{NOx},reduzir} * \frac{M_{\text{NO}}}{M_{\text{NO}_2}} * \sigma_{\text{NO},\text{NO}_2}$$

Eq. I. 3

Em que,

M_{NO} – Massa molar de óxido de azoto [$\text{kg}_{\text{NO}} \cdot \text{kmol}_{\text{NO}}^{-1}$];

M_{NO_2} – Massa molar de dióxido de azoto [$\text{kg}_{\text{NO}_2} \cdot \text{kmol}_{\text{NO}_2}^{-1}$];

$\sigma_{\text{NO},\text{NO}_2}$ - Estequiometria de reação [$\text{kmol}_{\text{NO}} \cdot \text{kmol}_{\text{NO}_2}$];

Posteriormente, determinou-se a quantidade de amónia a ser injetada, para a concentração de NO a reduzir, \dot{m}_{NH_3} [kg·h⁻¹]:

$$\dot{m}_{NH_3} = x_{NO, reduzir} * G_{gs} * \frac{M_{NH_3}}{M_{NO}} * R_{NH_3/NO}$$

Eq. I. 4

Em que,

G_{gs} - Caudal volúmico de gás de exaustão seco [Nm³_{gás seco}·h⁻¹];

M_{NH_3} - Massa molar de amónia [kg_{NH₃}·kmol_{NH₃}⁻¹];

$R_{NH_3/NO}$ – Rácio molar entre NH₃/NO_x (2 kmol_{NH₃}·kmol_{NO}⁻¹, assumido de acordo com a Tabela 5.2);

Como a solução de amónia a injetar na caldeira encontra-se diluída em água a 25% em massa, determinou-se a quantidade de solução, $\dot{m}_{solução}$ [kg_{solução}·h⁻¹] com base na seguinte equação:

$$\dot{m}_{solução} = \frac{\dot{m}_{NH_3}}{0,25}$$

Para determinar o valor diário, multiplicou-se por 24h·d⁻¹.

De modo a calcular o custo associado à quantidade de solução consumida diariamente [€·d⁻¹], utilizou-se a expressão seguinte:

$$Custo\ diário = \dot{m}_{solução} * 10^{-3} * P_{solução}$$

Em que,

$P_{solução}$ – É o custo por tonelada de solução de amónia, 270 [€·ton_{solução}⁻¹] (Tabela 5.3);

Para calcular o custo mensal, foi somado o valor correspondente a cada dia do mês.