



**UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA**  
**INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO**  
**Departamento de Engenharia Mecânica**

**Investigação Experimental da Taxa de Formação de  
Depósitos na Co-Combustão de Carvão com Biomassa**

**Pedro Tiago Almeida Costa Justino de Abreu**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Mecânica**

**Orientador:** Professor Doutor Mário Manuel Gonçalves Costa

**Júri**

**Presidente:** Professor Doutor Mário Manuel Gonçalves Costa

**Vogais:** Professor Doutor Pedro Jorge Martins Coelho

Professor Doutor João Luís Toste de Azevedo

**Abril 2009**

# AGRADECIMENTOS

Ao professor Mário Costa agradeço o apoio e aconselhamento durante a realização deste trabalho.

À Cláudia Casaca agradeço a disponibilidade em me ajudar no decurso dos ensaios experimentais.

Agradeço ainda a todos os colegas do laboratório que de alguma forma contribuíram para a realização do trabalho, nomeadamente o Anton Veríssimo, o Amândio Rebola, o Hugo Almeida, o Manuel Pratas e o Roberto Wolf.

Um agradecimento também ao Sr. Norberto e restante pessoal das oficinas da Secção de Termofluidos e Energia do Departamento de Engenharia Mecânica, pela construção de equipamento utilizado nos ensaios.

À Eng<sup>a</sup> Isabel Nogueira do Departamento de Engenharia de Materiais agradeço pela ajuda na realização das análises no microscópio electrónico de varrimento.

Ao professor João Luís Toste de Azevedo agradeço a gentileza de me ter cedido informação técnica que utilizei no decurso do trabalho.

À Susana Sousa fica também o meu agradecimento pela motivação e compreensão.

Por último quero agradecer e dedicar a tese à minha família pelo apoio prestado em todos os momentos.

# RESUMO

A presente tese descreve um estudo experimental sobre a formação de depósitos resultantes da co-combustão de carvão com dois tipos de biomassa: serrim e caroço de azeitona. O estudo foi realizado numa fornalha semi-industrial e o seu objectivo principal consistiu em relacionar a taxa de formação de depósitos com o tipo de biomassa e, também, com a fracção térmica de biomassa utilizada na mistura. Com esse fim em vista foram efectuados ensaios de co-combustão de carvão com fracções térmicas de serrim e caroço de azeitona entre 10 e 50%. Para efeitos comparativos foram também testados todos os combustíveis (carvão e biomassa) isoladamente. Os depósitos foram recolhidos com o auxílio de uma sonda arrefecida a ar, colocada numa zona distante da chama, onde a temperatura média dos gases de combustão era cerca de 640 °C. Posteriormente amostras de depósitos formados na superfície da sonda foram analisadas num microscópio electrónico de varrimento equipado com um detector por espectroscopia de dispersão de energias de raios-X.

Os resultados experimentais revelam que a co-combustão de carvão com serrim não apresenta problemas de *fouling* uma vez que a taxa de formação de depósitos diminui com o aumento da fracção térmica de biomassa na mistura. Este facto está relacionado com o reduzido teor de cinzas e de metais alcalinos, presentes no serrim. Nas misturas de carvão com serrim, a existência de quantidades elevadas de silício e alumínio originam cinzas com pontos de fusão mais elevados e, por isso, com menor capacidade de aderência a superfícies. Em contraste, a co-combustão de carvão com caroço de azeitona provoca um aumento da taxa de formação de cinzas comparativamente à combustão isolada de carvão, sobretudo devido à presença de elevados teores de potássio. Verifica-se que os depósitos resultantes da co-combustão de carvão com caroço de azeitona criam depósitos dificilmente removíveis, revelando um maior grau de aderência dos depósitos às superfícies. O aumento da fracção térmica de biomassa na mistura cria uma resistência térmica de sujamento (*fouling*) que dificulta a transmissão de calor entre os gases de combustão e o ar de arrefecimento da sonda, o que numa central térmica convencional poderia provocar uma quebra importante na eficiência térmica do ciclo de vapor.

# ABSTRACT

This thesis describes an experimental study about the deposit formation related to the co-combustion of coal and two types of biomass: sawdust and olive stones. The experiments were conducted on a semi-industrial furnace. The main objective of this work was to relate the deposition rate with the type of the biomass burned and with the thermal fraction of the blend used. To this end the thermal fraction of biomass used in the blend varied between 10 to 50% for sawdust and olive stones. For comparison purposes tests were also conducted using only coal or biomass. An air-cooled deposition probe has been used to collect the deposits. The probe was placed far from the flame region, where the mean gas temperature was 640 °C. Deposit samples have been collected from the probe surface and analyzed on a scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy detector.

Results show that blending sawdust with coal decreases the deposition rate in comparison of firing unblended coal, due to the low ash content of the sawdust and its low content of alkaline metals. Blends of the coal/sawdust co-combustion trials present high levels of silicon and aluminum, which indicate the presence of ash with high fusion temperature and with less capacity to stick to the surfaces. On the contrary, the co-combustion of olive stones with coal increases the deposition rate in comparison of firing unblended coal. Blends of the coal/olive stones co-combustion trials present high levels of potassium, which increase the stickiness of the deposits. In the coal/olive stones blends the increase of the thermal fraction of biomass caused a higher reduction on the thermal power efficiency between the combustion gas and the probe simulating the convective tube of a boiler. In a thermal central, this would be responsible from a loss in thermal efficiency of the steam cycle.

## **PALAVRAS-CHAVE**

Co-combustão

Carvão

Biomassa

Cinzas

Sujamento

Taxa de formação de depósitos

## **KEYWORDS**

Co-combustion

Coal

Biomass

Ash

Fouling

Deposits formation

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>I</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>PALAVRAS-CHAVE</b> .....	<b>IV</b>
<b>KEYWORDS</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>X</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 MOTIVAÇÃO E OBJECTIVOS .....	1
1.2 PROCESSO DE COMBUSTÃO DE SÓLIDOS .....	3
1.2.1 Secagem e aquecimento da partícula .....	4
1.2.2 Volatilização e ignição .....	4
1.2.3 Combustão do resíduo carbonoso .....	5
1.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS .....	6
1.3.1 Impacto devido à inércia .....	7
1.3.2 Difusão térmica .....	9
1.3.3 Difusão e condensação .....	10
1.3.4 Reacções químicas .....	11
1.3.5 Índices de <i>slagging</i> .....	14
1.4 ESTUDOS ANTECEDENTES .....	15
1.4.1 Co-combustão de carvão com biomassa .....	15
1.4.2 Combustão de biomassa .....	19
1.4.3 Combustão de carvão .....	22
1.4.4 Simulação numérica .....	22
1.5 PRESENTE CONTRIBUIÇÃO .....	24
1.6 ORGANIZAÇÃO DA TESE .....	25
<b>2. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>26</b>
2.1 FORNALHA E EQUIPAMENTO AUXILIAR .....	26
2.1.1 Câmara de combustão .....	26
2.1.2 Queimador .....	27
2.1.3 Sistema de limpeza e de exaustão da fornalha .....	28
2.1.4 Sistema de ignição .....	29
2.1.5 Sistema de alimentação de combustíveis sólidos .....	30
2.1.6 Sistema de alimentação de ar .....	31
2.1.7 Sistema de alimentação de gás natural .....	31
2.2 OPERAÇÃO E SEGURANÇA DA FORNALHA .....	31

<b>3. TÉCNICAS DE MEDIDA E INCERTEZAS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>33</b>
3.1 SONDA PARA RECOLHA DE DEPÓSITOS.....	33
3.1.1 Projecto da sonda.....	33
3.1.2 Incerteza dos resultados.....	36
3.1.3 Cálculo experimental da resistência de sujamento .....	36
3.2 ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS DEPÓSITOS.....	37
3.2.1 Sistema de medição .....	37
3.2.2 Incerteza dos resultados.....	38
3.3 ESPÉCIES QUÍMICAS PRESENTES NOS GASES DE COMBUSTÃO .....	39
3.3.1 Sistema de medição .....	39
3.3.2 Incerteza dos resultados.....	41
3.4 RESÍDUO CARBONOSO OXIDADO .....	42
3.4.1 Sistema de medição .....	42
3.4.2 Incerteza dos resultados.....	43
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS .....	43
<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>45</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	45
4.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....	45
4.3 ESTUDOS PARAMÉTRICOS .....	50
4.3.1 Influência da fracção térmica de biomassa na taxa de formação de depósitos.....	50
4.3.2 Influência da fracção térmica de biomassa na composição química dos depósitos .....	54
4.3.3 Influência da fracção térmica de biomassa no calor transmitido ao ar da sonda.....	58
4.3.4 Influência da fracção térmica de biomassa na resistência de sujamento .....	59
4.3.5 Influência da fracção térmica de biomassa no coeficiente global de transmissão de calor....	60
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>63</b>

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Produção de energia eléctrica mundial. ....	1
Figura 1.2 – Diagrama de Seyler. ....	4
Figura 1.3 – Representação esquemática dos estágios de combustão de uma partícula sólida. ....	6
Figura 1.4 – Ilustração do mecanismo de impacto por inércia. a) Partícula capturada, b) partícula ressalta novamente para o escoamento livre. ....	7
Figura 1.5 – Eficiência de impacto de partículas num tubo colocado em escoamento cruzado em função do número de Stokes da partícula. ....	8
Figura 1.6 – Ilustração do mecanismo de difusão térmica. ....	9
Figura 1.7 – Ilustração do mecanismo de deposição por condensação. ....	10
Figura 2.1 – Representação esquemática da fornalha e do equipamento auxiliar. ....	26
Figura 2.2 – Representação esquemática do topo da fornalha e do queimador. ....	27
Figura 2.3 – Representação esquemática do gerador de rotação do ar de combustão. ....	28
Figura 2.4 – Representação esquemática do sistema de limpeza e de exaustão da fornalha. ....	29
Figura 2.5 – Representação esquemática de um dos sistemas de alimentação de combustíveis sólidos. ....	30
Figura 3.1 – Representação esquemática da sonda utilizada no presente trabalho e sua localização na fornalha. ....	35
Figura 3.2 – Microscópio electrónico de varrimento e equipamento auxiliar. ....	37
Figura 3.3 – Espectro de banda típico obtido para depósitos provenientes da co-combustão de carvão com caroço de azeitona (30% de fracção térmica). ....	38
Figura 3.4 – Representação esquemática do sistema de recolha e análise dos gases de exaustão da fornalha. ....	40
Figura 3.5 – Representação esquemática da sonda de amostragem dos gases de exaustão da fornalha. ....	40
Figura 3.6 – Representação esquemática do sistema de recolha do resíduo carbonoso. ....	43
Figura 3.7 – Combustíveis sólidos utilizados: carvão, serrim e caroço de azeitona (da esquerda para a direita). ....	44
Figura 4.1 – Distribuição dos diâmetros das partículas nos combustíveis sólidos. ....	47
Figura 4.2 – Taxa de formação de depósitos após duas horas de tempo de exposição. ....	51
Figura 4.3 – Taxa de formação de depósitos em função da taxa de cinzas introduzidas na fornalha. ....	52

Figura 4.4 – Fotografia da superfície da secção de teste da sonda após exposição à combustão de carvão. ....	53
Figura 4.5 – Fotografias das superfícies da secção de teste das sondas após exposição à co-combustão de carvão e serrim. ....	53
Figura 4.6 - Fotografias das superfícies da secção de teste das sondas após exposição à co-combustão de carvão e caroço de azeitona. ....	54
Figura 4.7 – Análise elementar dos depósitos recolhidos na superfície da sonda. a) co-combustão de carvão com serrim, b) co-combustão de carvão com caroço de azeitona. ....	56
Figura 4.8 – Imagens de alguns elementos químicos presentes nos depósitos. ....	57
Figura 4.9 – Influência da fracção térmica de biomassa na transmissão de calor entre os gases de combustão e o ar de arrefecimento da sonda. ....	59
Figura 4.10 – Influência da fracção térmica de biomassa na resistência de sujamento. ....	60
Figura 4.11 – Influência da fracção térmica de biomassa no coeficiente global de transmissão de calor. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Dados de operação da central de Mortágua (relativo à zona dos sobreaquecedores) e da fornalha semi-industrial existente no I.S.T. (a 1,65 m a jusante do queimador).....	34
Tabela 3.2 – Repetibilidade das medidas obtidas para as condições de operação da fornalha.....	36
Tabela 3.3 – Incerteza obtida para a análise elementar dos depósitos. ....	39
Tabela 3.4 – Características dos analisadores utilizados para a análise da composição química dos gases de exaustão.....	41
Tabela 3.5 – Misturas padrão utilizadas na calibração dos analisadores. ....	41
Tabela 3.6 – Repetibilidade das medidas das concentrações das espécies químicas. ....	42
Tabela 4.1 – Propriedades dos combustíveis sólidos utilizados. ....	46
Tabela 4.2 – Propriedades do gás natural.....	46
Tabela 4.3 – Condições de operação da fornalha para os testes paramétricos. ....	48
Tabela 4.4 – Composição dos gases e percentagem de resíduo carbonoso oxidado na exaustão da fornalha para as chamas estudadas .....	49

# NOMENCLATURA

## *Caracteres Romanos*

$A_i$	Área da superfície interior do tubo
$A_o$	Área da superfície exterior do tubo
$c_p$	Calor específico a pressão constante
$C_i$	Taxa de deposição devido à condensação
$C_m$	Concentração mássica de vapor
$d_p$	Diâmetro da partícula
$D_{AB}$	Coefficiente de difusão mássica
$D_c$	Diâmetro do tubo/sonda
$D_i$	Diâmetro interno do tubo
$D_o$	Diâmetro externo do tubo
$F_T$	Força térmica
$h$	Coefficiente de convecção médio
$h_i$	Coefficiente de convecção interior
$h_o$	Coefficiente de convecção exterior
$HC$	Hidrocarbonetos não queimados
$I_i$	Taxa de deposição devido ao impacto por inércia
$k_{aco}$	Condutibilidade térmica do aço
$k_m$	Coefficiente de transmissão massa
$Kn$	Número de Knudsen, $\lambda / d_p$
$L$	Comprimento do tubo
$m_i$	Massa do elemento químico $i$
$\dot{m}$	Caudal mássico
$Nu$	Número de Nusselt, $h_o D_o / k_g$
$P$	Perímetro
$Pr$	Número de Prandtl, $\nu / \alpha$
$Q$	Potência térmica
$R_f$	Resistência de sujamento
$R_i$	Taxa de deposição devido às reacções químicas
$Re$	Número de Reynolds, $\rho_g U_g D_c / \mu_g$
$Sh$	Número de Sherwood, $h_m L / D_{AB}$
$Stk$	Número de Stokes, $\rho_p d_p^2 U_p \psi / 9 \mu_g D_c$
$t$	Tempo de residência da partícula
$T_{ar}$	Temperatura média do ar de arrefecimento

$T_g$	Temperatura média dos gases de combustão
$T_i$	Taxa de deposição devido à difusão térmica
$T_{in}$	Temperatura média de entrada do ar arrefecimento
$T_{out}$	Temperatura média de saída do ar arrefecimento
$T_s$	Temperatura média da superfície
$U$	Coefficiente global de transmissão de calor
$U_p$	Velocidade média da partícula
$U_g$	Velocidade média dos gases de combustão
$W_k$	Fracção mássica de cinzas no combustível sólido
$W_x$	Fracção mássica de cinzas no resíduo carbonoso
$x_{ib}$	Fracção molar da espécie $i$ no volume de gás
$x_{is}$	Fracção molar da espécie $i$ na superfície

### *Caracteres Gregos*

$\theta$	Factor de <i>blowing</i>
$\xi_i$	Eficiência da condensação
$\lambda$	Caminho livre médio da partícula
$\mu$	Viscosidade dinâmica
$\rho$	Massa volúmica
$\tau$	Tempo total de exposição de uma superfície
$\psi$	Factor de correcção, aplicado a partículas que não obedecem à lei de Stokes

### *Índices*

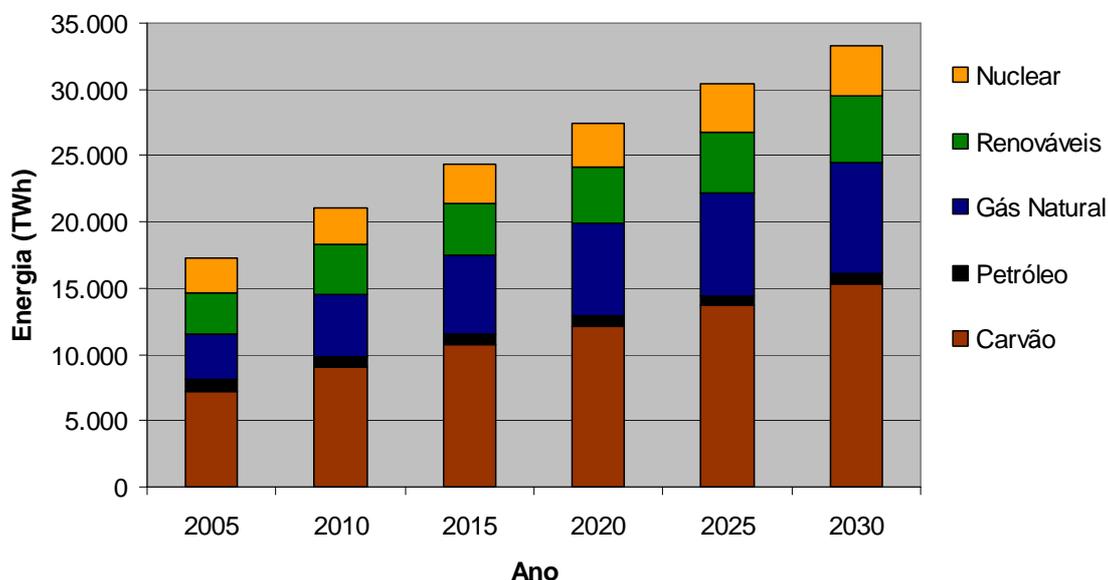
$p$	partícula
$c$	cilindro
$g$	gases de combustão
$f$	<i>fouling</i>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO E OBJECTIVOS

Devido às suas vastas reservas, os combustíveis fósseis continuarão a ser durante largos anos a principal fonte de energia a nível mundial. Em particular, no que respeita à utilização de carvão, prevê-se um aumento anual da sua utilização na ordem de 1,8% até 2030 (IEA, 2006). Durante este período prevê-se que o carvão represente aproximadamente um quarto da procura mundial de energia.

Uma vez que o carvão está grandemente associado à produção de energia eléctrica e sendo responsável por elevadas emissões de CO<sub>2</sub> é natural que, cada vez mais, se investiguem métodos que possam contribuir para uma redução deste e de outros gases nocivos (e.g., NO<sub>x</sub>) para o meio ambiente. Com efeito, perspectiva-se que a produção de energia eléctrica mundial duplique no período entre 2004 a 2030 (ver figura 1.1), o que reforça ainda mais a importância que os governantes, a indústria e a comunidade científica deverão dar às diversas tecnologias relacionadas com a produção de energia eléctrica.



**Figura 1.1** – Produção de energia eléctrica mundial.

Fonte: IEA, World Energy Outlook (2006).

O aproveitamento térmico de biomassa e resíduos orgânicos é uma forma relativamente barata e tecnologicamente viável de produzir energia eléctrica. Nos próximos anos é de esperar um aproveitamento crescente destes recursos renováveis quer em centrais já existentes, através da co-combustão com outros combustíveis, quer em novas centrais dedicadas especificamente à queima de biomassa. Importa realçar que a co-combustão de combustíveis fósseis com biomassa é uma forma de reduzir as referidas emissões de CO<sub>2</sub>. Com efeito, na queima de biomassa a quantidade de CO<sub>2</sub> libertada é aproximadamente igual à quantidade retirada da atmosfera durante o período de crescimento das espécies que lhe deram origem, motivo pelo qual se considera a biomassa como neutra do ponto de vista de emissões de CO<sub>2</sub>. Obviamente, a gestão sustentável das fontes de biomassa é de extrema importância para garantir que este ciclo de carbono não seja interrompido.

Embora a co-combustão utilizando biomassa como combustível secundário se encontre hoje razoavelmente bem compreendida, muitas questões ou interrogações relativamente ao seu processo de combustão, emissão de poluentes e impacto da sua queima no processo de transmissão de calor em caldeiras permanecem sem respostas definitivas. Em particular, é necessário estudar em maior profundidade os problemas operacionais relacionados com a queima de biomassa, nomeadamente os mecanismos referidos na literatura inglesa como *slagging* e *fouling*. O termo *slagging* refere-se normalmente aos depósitos criados em superfícies expostas a temperaturas elevadas, enquanto o termo *fouling* caracteriza a acumulação de depósitos que ocorre nos permutadores de calor (sujamento), sendo geralmente associado à redução da transmissão de calor e a fenómenos de corrosão.

Em geral a biomassa apresenta percentagens mais elevadas de matéria inorgânica, comparativamente ao carvão e, assim, a sua combustão origina maiores quantidades de cinzas. Por outro lado, a presença frequente de elevadas quantidades de cloretos alcalinos (KCl e NaCl) e de sulfatos (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na biomassa podem criar cinzas volantes com baixos pontos de fusão e, conseqüentemente, com uma maior capacidade de aderência à superfície dos equipamentos. A presença de depósitos ricos em cloro e em potássio pode também originar a corrosão de metais. Refira-se que os depósitos apresentam geralmente superfícies com baixa porosidade, característica que dificulta a sua remoção dos equipamentos.

Em centrais termoeléctricas, os fenómenos de *slagging* e *fouling* são assim responsáveis pela acumulação de depósitos à superfície dos permutadores de calor, actuando com uma resistência térmica e originando uma redução na eficiência da transmissão de calor no ciclo de vapor. Pelas razões expostas, a formação de depósitos na superfície dos permutadores de calor é um problema que importa investigar de forma a promover uma utilização generalizada da biomassa, nomeadamente em processos de co-combustão.

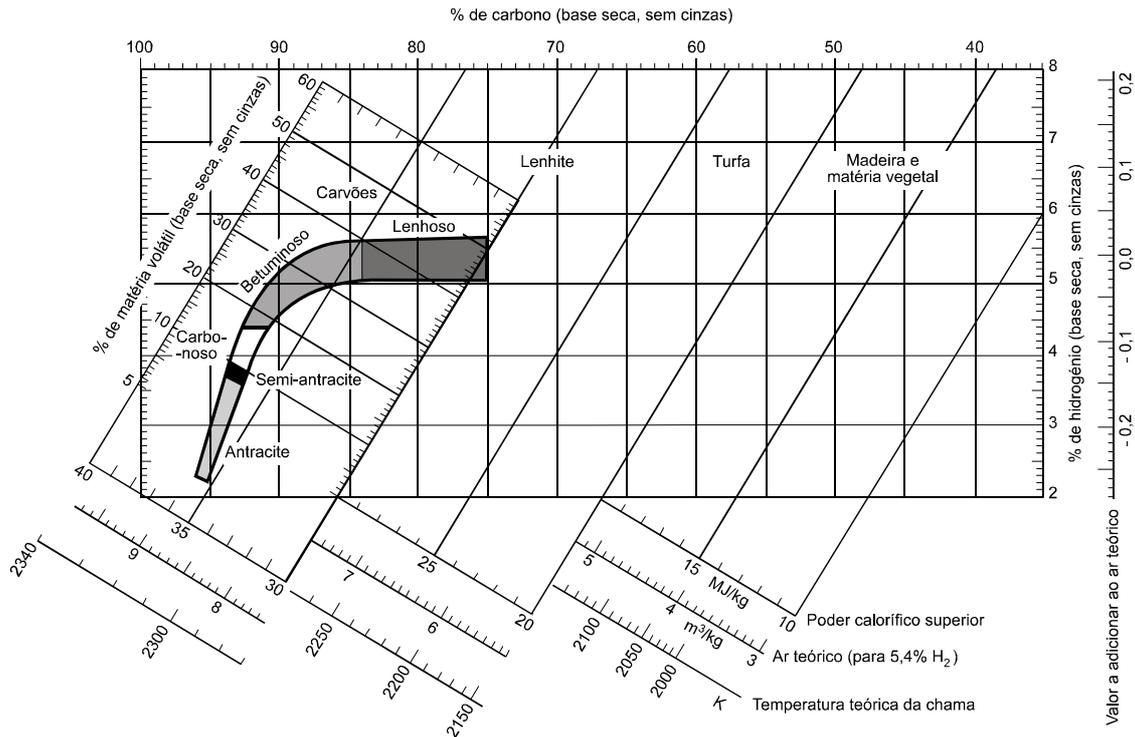
Este trabalho centra-se na formação de depósitos durante o processo de co-combustão de carvão e alguns tipos de biomassa disponíveis em Portugal, tendo o presente estudo sido conduzido numa fornalha semi-industrial existente no Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico.

Tendo Portugal um elevado potencial no que diz respeito ao aproveitamento de biomassa, sobretudo em relação a recursos de origem florestal, é de todo o interesse a investigação do seu aproveitamento de forma a diminuir a grande dependência energética externa do país. De facto, os recursos de origem florestal e da indústria transformadora da madeira representam um potencial disponível de cerca de 2,2 milhões de toneladas por ano (Ministério da Agricultura, 2005). Na União Europeia estima-se que exista um potencial que poderia representar um aproveitamento energético entre 243 e 316 Mtep no ano de 2030, contra 69 Mtep em 2003 (COM, 2005). Isto claro sem deixar de respeitar as boas práticas agrícolas, de salvaguardar a produção sustentável de biomassa e não afectando de forma significativa a produção interna de bens alimentares.

## **1.2 PROCESSO DE COMBUSTÃO DE SÓLIDOS**

Existem diversos tipos de combustíveis sólidos, nomeadamente o carvão e a biomassa. Para além do carbono e hidrogénio, estes combustíveis podem possuir na sua composição quantidades apreciáveis de oxigénio, água, cinzas e, ainda, pequenas percentagens de azoto e enxofre. O carvão é um combustível fóssil, formado pela decomposição parcial de matéria orgânica vegetal, através da acção de bactérias anaeróbicas que se alimentam de hidratos de carbono. Este fenómeno, designado por carbonização, é responsável pela decomposição da matéria orgânica em carbono e é favorecido pela existência de altas pressões e elevadas temperaturas. Consoante a etapa de carbonização ao longo do tempo, o carvão pode ser classificado por classes e, geralmente, recorrem-se a dois tipos de análises para fazer essa distinção: análise imediata e análise elementar. Na análise imediata determina-se a percentagem mássica de carbono fixo, matéria volátil, cinzas e humidade, enquanto na análise elementar se avalia a percentagem mássica de carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto, enxofre e cinzas. A classificação de Seyler, baseada na análise elementar do carvão, é vulgarmente utilizada para agrupar os diferentes tipos de carvão (ver figura 1.2). Esta classificação inclui os carvões mais antigos (antracite), que possuem maior percentagem de carbono, e os mais recentes (lenhite e turfa), caracterizados por elevados teores de humidade e baixos teores de carbono fixo.

A biomassa com maior potencial energético inclui resíduos agrícolas, tais como a palha, casca de arroz, casca de café, diversos tipos de bagaço e, também, resíduos provenientes da indústria madeireira. Comparativamente ao carvão, a biomassa apresenta geralmente um teor de voláteis e humidade superiores e massa volúmica e poder calorífico inferiores. O teor de enxofre presente na biomassa é inferior ao presente nos carvões vulgarmente utilizados em sistemas industriais de queima e o teor de metais alcalinos é geralmente superior (Werther *et al.*, 2000).



**Figura 1.2 – Diagrama de Seyler.**

Fonte: Coelho e Costa (2007).

### 1.2.1 Secagem e aquecimento da partícula

O processo de combustão de partículas envolve várias etapas, que actualmente se encontram bem estabelecidas (Saxena, 1990 e Tillman, 1991). Inicialmente a superfície da partícula recebe calor por radiação e convecção e o seu interior recebe energia transmitida por condução. O processo de secagem inicia-se quando a temperatura da partícula é superior a 100 °C já que a esta temperatura a humidade passa para o estado gasoso, movendo-se através dos poros da partícula para a sua superfície. A mudança de fase da humidade pode originar fissuras suficientemente grandes para partir a própria partícula, particularmente caso o vapor não seja libertado rapidamente pela superfície, diminuindo assim a pressão no seu interior. Este fenómeno é comum em ambientes com elevadas taxas de aquecimento e temperaturas. A secagem e aquecimento da partícula são processos endotérmicos controlados pela transmissão de calor e massa, sendo a quantidade de energia necessária função da humidade contida na partícula, da sua dimensão e de propriedades tais como a capacidade calorífica, difusibilidade e a condutibilidade térmica.

### 1.2.2 Volatilização e ignição

A volatilização consiste na libertação da matéria volátil presente na partícula. Os parâmetros que influenciam a taxa de volatilização são a temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, pressão, dimensão da partícula e tipo de combustível utilizado. Resultados experimentais

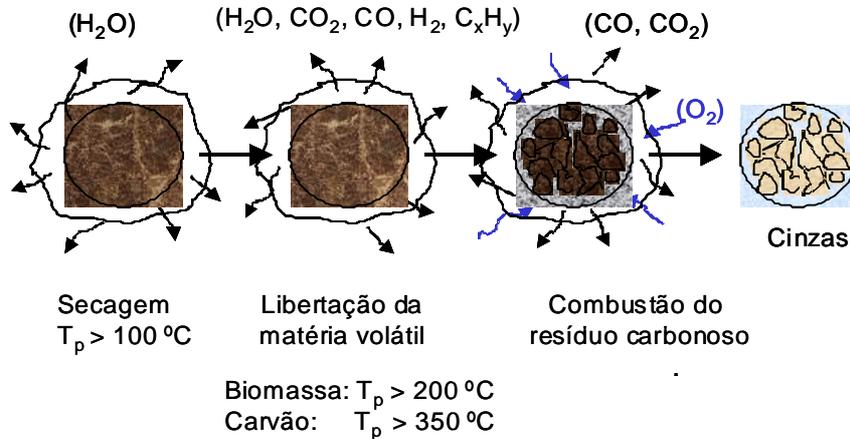
apresentados por Suuberg *et al.* (1979) revelam que a quantidade total de matéria volátil libertada no decurso do processo de volatilização aumenta significativamente com o aumento da taxa de aquecimento da partícula até valores de cerca de  $10^4$  K/s. No entanto, para valores superiores da taxa de aquecimento, o seu efeito é marginal. Quanto maior for a temperatura final atingida pela partícula, maior será a quantidade de matéria volátil libertada. Esta temperatura está directamente ligada ao seu tempo de residência, já que quanto maior for a duração da sua exposição, maior será a libertação de voláteis. No carvão a volatilização inicia-se para temperaturas entre 350-400 °C, enquanto na biomassa esta gama se situa geralmente entre 200-260 °C. (Werther *et al.*, 2000). No caso da biomassa, uma fracção importante da sua massa é libertada sobre a forma de gases voláteis durante a combustão, entre 85-95% da massa inicial da partícula. No caso do carvão a volatilização consome menos matéria, cerca de 50-65% da sua massa inicial (Robinson *et al.*, 1998). Considerando partículas de biomassa e carvão do mesmo tamanho, verifica-se que a volatilização da biomassa é mais rápida, diminuindo o tempo necessário para que ocorra a sua combustão completa (Robinson *et al.*, 2002). Resultados experimentais resultantes da queima de serrim e palha obtidos por Hellwig (1985) revelam que mais de 67% do poder calorífico da biomassa é libertado durante a combustão da matéria volátil. É, por isso, esperado que durante a combustão de biomassa exista uma libertação significativa de calor próxima do local onde se dá a volatilização. Os produtos da volatilização consistem principalmente em H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, hidrocarbonetos leves (sobretudo CH<sub>4</sub>) e hidrocarbonetos pesados (os chamados alcatrões). O elevado teor de carbono encontrado normalmente no carvão e o elevado teor de voláteis da biomassa podem-se compensar mutuamente, resultando num melhor processo de combustão do que aquele que se obteria na queima dos combustíveis separadamente (Werther *et al.*, 2000).

Na presença de oxigénio ocorre a ignição dos produtos gasosos em fase homogénea e forma-se uma chama em redor da partícula. A chama mantém a partícula em constante aquecimento, facilitando a sua volatilização.

### **1.2.3 Combustão do resíduo carbonoso**

A combustão do resíduo carbonoso constitui a última etapa do processo de combustão de uma partícula sólida. Após o processo de volatilização estar completo, forma-se o chamado resíduo carbonoso que tem na sua composição essencialmente carbono fixo e cinzas com pequenas quantidades de hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre (Laurendeau, 1978). Este resíduo é normalmente esférico no caso do carvão, podendo apresentar muitas fissuras ou cavidades em resultado da libertação dos gases voláteis. Estas fissuras facilitam a difusão do oxigénio para o interior da partícula permitindo que ocorra a oxidação do resíduo carbonoso. A reacção de oxidação dá origem à formação de CO no interior da partícula que, posteriormente, se converte em CO<sub>2</sub>. As reacções na superfície da partícula provocam um aumento da temperatura em cerca de 100-200 °C em relação ao meio envolvente (Borman e Ragland, 1998). Em ambientes oxidantes, o resíduo carbonoso participa numa reacção de oxidação heterogénea com o oxigénio. Esta reacção de oxidação pode ser controlada quimicamente (cinética química) ou fisicamente (difusão), sendo muito mais lenta que o processo de volatilização. Importa referir que, na prática,

alguns processos descritos anteriormente podem ocorrer simultaneamente como, por exemplo, a volatilização e a oxidação do resíduo carbonoso. A figura 1.3 resume os estágios do processo combustão de uma partícula sólida.



**Figura 1.3** – Representação esquemática dos estágios de combustão de uma partícula sólida.

Fonte: Ferro *et al.* (2002).

### 1.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS

Raask (1985) e Baxter (1993) referem que existem quatro mecanismos responsáveis pela acumulação de depósitos à superfície de um permutador:

- Impacto de partículas devido à inércia e à gravidade,
- Difusão térmica,
- Difusão e condensação de vapores inorgânicos,
- Reações químicas.

Estes processos contribuem de uma forma aditiva para a taxa de formação de depósitos, que pode ser descrita como (Sandia National Laboratory, 2006):

$$\frac{dm_i}{dt} = I_i(\tau, t) + T_i(\tau, t) + C_i(\tau, t) + R_i(\tau, t) \quad (1.1)$$

onde o subscrito  $i$  se refere a cada um dos elementos inorgânicos que pode estar presente no combustível, tais como silício, sódio, cálcio, potássio, etc.

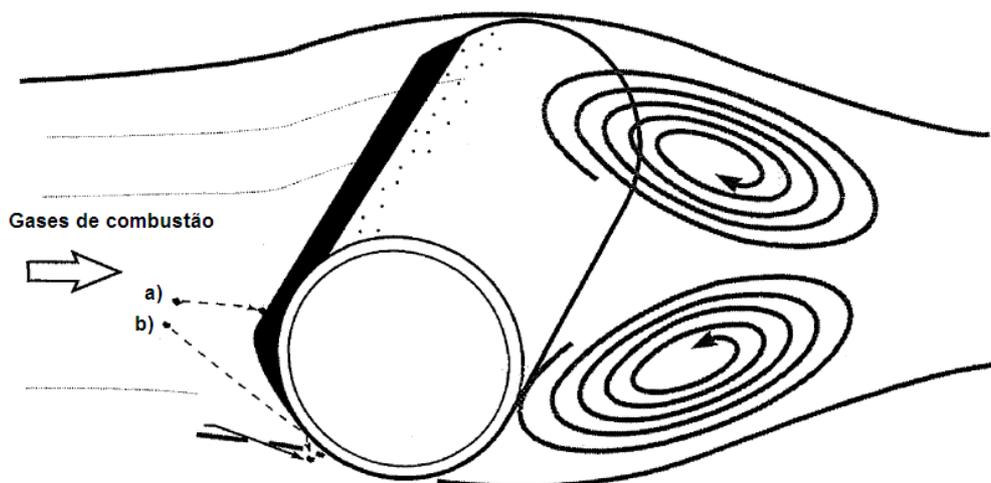
Em regime estacionário a única escala de tempo relevante é a variável  $t$  e as taxas de deposição e a composição química, entre outras características, terão o mesmo valor médio, independentemente do tempo e para o mesmo ponto. No entanto, a formação de depósitos é claramente um processo não-estacionário (Baxter, 1990) e, por isso, ambas as variáveis de tempo ( $\tau$  e  $t$ ) e a composição química dos depósitos têm de ser consideradas. A equação (1.1) pode então ser analisada como uma equação diferencial parametrizada pela variável  $\tau$ .

As diferenças detectadas na composição química dos depósitos em função da espessura da camada de depósitos são indicativas da variação de um dos termos da equação (1.1) (Sandia National Laboratory, 1996). Como exemplo, pode-se referir os depósitos formados na zona convectiva de uma caldeira que geralmente apresentam uma variação pronunciada entre a composição química encontrada na superfície dos permutadores de calor e à superfície dos depósitos. Estas alterações na composição estão geralmente associadas à variação da taxa de condensação com  $\tau$ . À medida que os depósitos se acumulam, a sua temperatura superficial aumenta e a taxa de condensação diminui.

De seguida são descritos os mecanismos responsáveis pela acumulação de depósitos à superfície de um permutador. Um cilindro colocado em escoamento cruzado é utilizado para ilustrar os diferentes mecanismos, embora a teoria possa ser aplicada tanto a tubos como a paredes.

### 1.3.1 Impacto devido à inércia

Após o processo de combustão uma partícula tende a seguir as linhas de corrente do escoamento dos gases de combustão. No entanto, as partículas com maior inércia não conseguem contornar totalmente um dado objecto acabando por colidir com este. Este é o mecanismo de deposição com maior importância, sobretudo para partículas com diâmetro superior a  $10 \mu\text{m}$  (Sandberg, 2006) e que possuem inércia suficiente para entrar na camada limite que rodeia o alvo. A figura 1.4 ilustra o mecanismo de impacto por inércia. Num cilindro colocado em escoamento cruzado, verifica-se que as taxas de deposição são mais elevadas no seu bordo de ataque, que constitui um ponto de estagnação, e diminuem rapidamente com o aumento da posição angular medida a partir daquele ponto. Para ângulos superiores a  $50^\circ$ , a taxa de impacto por inércia cai para valores próximos de zero. Considerando condições típicas de operação de uma câmara de combustão, os depósitos formados por este mecanismo apresentam geralmente uma granulometria grosseira.



**Figura 1.4** – Ilustração do mecanismo de impacto por inércia. a) Partícula capturada, b) partícula ressalta novamente para o escoamento livre.

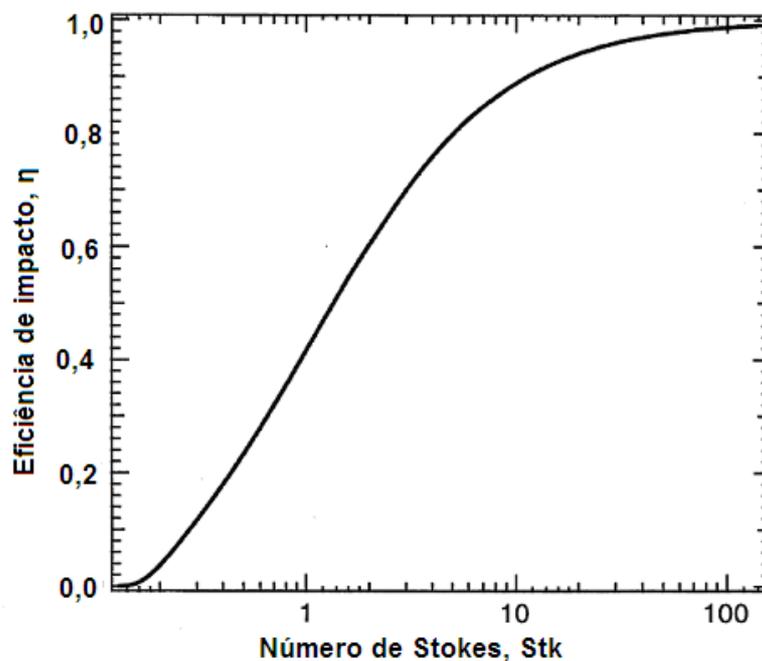
Fonte: Sandia National Laboratory (1996).

A eficiência da captura de uma partícula devido à sua inércia descreve a propensão da partícula para ficar retida à superfície após o impacto. A eficiência de impacto devido à inércia depende da geometria do alvo, tamanho e densidade da partícula e das propriedades do escoamento. A eficiência de captura por inércia depende fortemente destes parâmetros, mas também da viscosidade e composição da partícula (Srinivasachar *et. al.*, 1992) e, ainda, de propriedades da superfície, tais como a sua viscosidade, composição e morfologia (Smouse e Wagoner, 1991). A eficiência de captura de uma superfície devido ao impacto por inércia é então definida como a razão entre o número de partículas que colidem com a superfície do tubo e o número total de partículas disponíveis para o impacto, isto é, o número de partículas que estão presentes no escoamento livre. Para um cilindro colocado em escoamento cruzado, a eficiência de impacto por inércia pode ser definida em função do número de Stokes da partícula (Hinds, 1999):

$$Stk = \frac{\rho_p d_p^2 U_p}{9 \mu_g D_c} \psi \quad (1.2)$$

Na figura 1.4 é visível, a tracejado, o comportamento distinto de duas partículas presentes no escoamento dos gases de combustão. Após vencerem a força de resistência causada pela existência de um gradiente adverso, ambas as partículas colidem com o tubo. No entanto, no caso a) a partícula é capturada mas no caso b) a partícula ressaltava novamente para o escoamento livre.

A figura 1.5 ilustra a correlação típica existente entre a eficiência de impacto de partículas e o número de Stokes. Detalhes sobre esta correlação podem ser encontrados em Baxter e Hardesty (1990) e Israel e Rosner (1983).



**Figura 1.5** – Eficiência de impacto de partículas num tubo colocado em escoamento cruzado em função do número de Stokes da partícula.

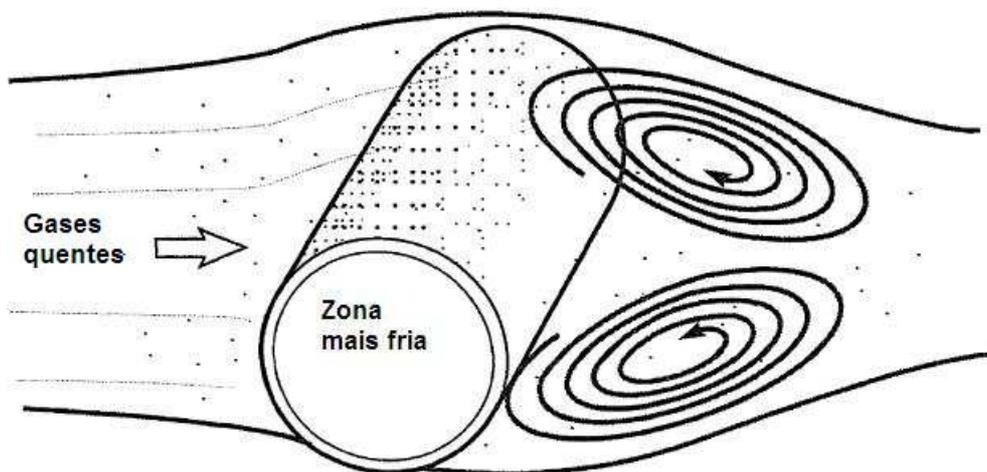
Fonte: Sandia National Laboratory (1996).

### 1.3.2 Difusão térmica

Difusão térmica refere-se ao processo de transporte de uma partícula em suspensão num meio gasoso induzido pela existência de gradientes de temperatura locais presentes nesse meio ou na própria partícula (Gökoglu e Rosner, 1986). A figura 1.6 ilustra o mecanismo de difusão térmica. As moléculas do fluido gasoso em zonas mais quentes têm, em média, mais energia cinética do que as moléculas situadas em zonas mais frias. Deste modo é criada uma força da zona mais quente para a mais fria. A força térmica que pode ser aplicada num intervalo relativamente largo de números de Knudsen é dada por (Jacobsen e Brock, 1965):

$$F_T = 6\pi\mu_g d_p f(Kn)\nabla T_g \quad (1.3)$$

Esta equação é baseada no balanço integral da quantidade de movimento entre a partícula e os gases de combustão, ao longo da superfície da partícula. A taxa de deposição devido à difusão térmica é mais elevada para um tubo com a superfície limpa, já que neste caso o gradiente de temperatura é máximo. Com o aumento da camada de depósitos cria-se um efeito de isolamento, que faz diminuir o gradiente térmico e, conseqüentemente, a força térmica. Os depósitos que se formam através deste mecanismo são mais finos e encontram-se distribuídos mais uniformemente ao longo do tubo, em comparação com os depósitos formados devido ao impacto por inércia. Os depósitos formados pelo mecanismo de difusão térmica são geralmente ricos em espécies voláteis que, no caso da biomassa, incluem normalmente K, Cl, Na, e S.



**Figura 1.6** – Ilustração do mecanismo de difusão térmica.

Fonte: Sandia National Laboratory (1996).

Nas condições típicas de queima de biomassa o mecanismo de difusão térmica contribui de forma menos significativa para a deposição de partículas, em comparação com os outros mecanismos. Este mecanismo só é importante para partículas de dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$ .

### 1.3.3 Difusão e condensação

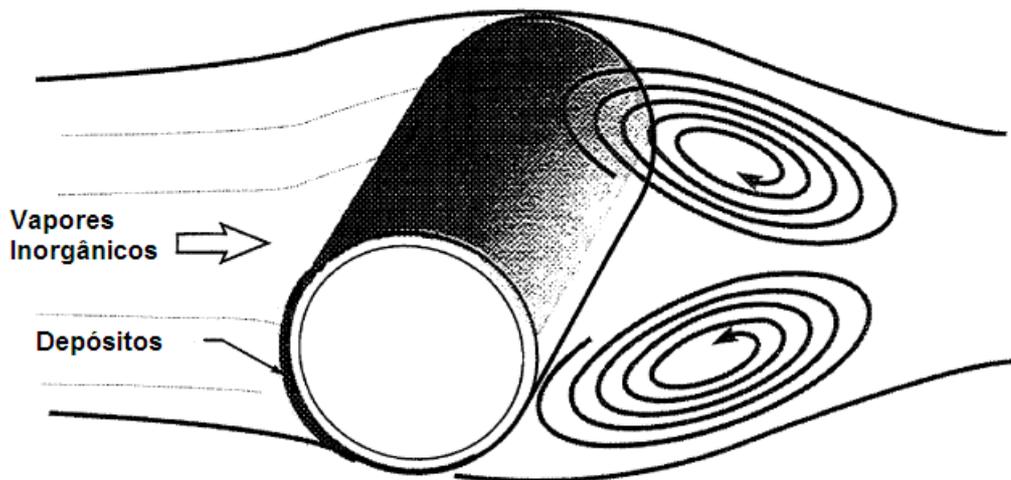
A difusão consiste no transporte de partículas e moléculas existentes num meio gasoso de uma zona em que a sua concentração é elevada para outra em que a sua concentração é menor, através do movimento Browniano. Nas regiões em que as concentrações de partículas e vapores são mais elevadas, estas são difundidas para um obstáculo que actua como um poço. O caudal mássico das partículas transferido para um tubo através do fenómeno de difusão pode ser calculado através de:

$$\dot{m} = \frac{D_{AB} Sh}{D_c} C_m \quad (1.4)$$

A difusão é importante sobretudo para os gases, já que o coeficiente de difusão decresce rapidamente com o aumento do tamanho da partícula difundida.

O fenómeno de condensação ocorre quando vapores encontram uma superfície que está a uma temperatura mais baixa. Os mecanismos responsáveis pela condensação são três: (1) vapores que atravessam a camada limite térmica e formam um condensado heterogéneo, (2) vapores que condensam em pequenas gotas (nucleação homogénea) e são depositadas na superfície pelo fenómeno de difusão térmica e (3) vapores que condensam heterogeneamente em outras partículas na camada limite térmica e são depois transportadas para a superfície por difusão térmica (Castillo e Rosner, 1988).

Os depósitos originados pela condensação não possuem dimensões superiores a 0,5  $\mu\text{m}$  e são mais uniformemente depositadas no tubo (ver figura 1.7) do que os depósitos formados pelo impacto de inércia ou por difusão térmica.



**Figura 1.7** – Ilustração do mecanismo de deposição por condensação.

Fonte: Sandia National Laboratory (1996).

Estes depósitos são normalmente pegajosos e têm uma forte influência na captura de partículas pela superfície.

O fluxo de condensação é dado pela seguinte equação:

$$C_i = \xi_i \theta k_m (x_{i,b} - x_{i,s}) + x_{i,b} \sum_j C_j \quad (1.5)$$

onde o segundo termo do lado direito da equação representa o transporte convectivo para a superfície. Os depósitos formados por condensação são provenientes de vapores e de outras substâncias voláteis, sendo geralmente ricos em K, Cl e, por vezes, Na. Os condensados podem aumentar a área de contacto entre as partículas capturadas e a superfície em várias ordens de grandeza, dificultando a sua remoção. Deste modo influenciam profundamente propriedades dos depósitos, tais como a resistência mecânica, condutibilidade térmica e difusão mássica

### 1.3.4 Reacções químicas

O impacto devido à inércia das partículas e à difusão térmica constituem os dois mecanismos mais importantes, responsáveis pelo transporte das partículas para a superfície, quer nos sistemas de combustão de carvão, quer de biomassa. A condensação, por sua vez, envolve o transporte de vapores para a superfície dos tubos dos permutadores através de fenómenos físicos e mudança de fase. As reacções químicas completam o mecanismo através do qual a massa de um dado elemento se acumula formando o depósito. Quer o mecanismo de condensação, quer o das reacções químicas dependem fortemente das taxas locais de transmissão de massa e da temperatura, tendo um tratamento matemático semelhante (Baxter e Hardesty, 1990). Numa caldeira, estas taxas são máximas na zona frontal dos permutadores, onde a sulfatação e o enriquecimento de metais alcalinos é maior.

As reacções químicas envolvem gases provenientes da combustão e os materiais depositados na camada superficial dos permutadores que não são estáveis na gama de temperaturas de funcionamento da câmara de combustão. Menos comum é a ocorrência de reacções químicas entre as substâncias que formam o próprio depósito, embora possa ocorrer se a temperatura for suficientemente elevada. As reacções químicas podem também incluir a sinterização de partículas, com a alteração significativa das propriedades dos depósitos, podendo originar corrosão se a exposição ocorrer por longos períodos e a altas temperaturas. As reacções químicas mais prejudiciais que podem ocorrer numa câmara de combustão são:

1. Reacção do silício com metais alcalinos, formando compostos com baixos pontos de fusão,
2. Reacção do enxofre com metais alcalinos, formando sulfatos que se depositam nas superfícies de transmissão de calor da caldeira,
3. Formação de HCl a altas temperaturas, extremamente corrosivo para o equipamento.

De seguida apresentam-se as características de alguns elementos químicos habitualmente presentes nos depósitos e nos gases de combustão e que ajudam a compreender a acumulação e o efeito destes depósitos. Informação adicional pode ser encontrada em Bryers (1996) e Baxter *et al.* (1998).

## **Não metais (S, Cl e P)**

### **Enxofre (S)**

A reacção do enxofre com metais alcalinos produz sulfatos alcalinos que se depositam na superfície dos permutadores. Na co-combustão de carvão com biomassa é importante ter em conta a razão entre o teor de enxofre presente no combustível e a quantidade de metais alcalinos presentes na biomassa (Robinson *et al.*, 2002). Quanto maior o grau de sulfatação dos metais alcalinos, menor é a capacidade de aderência dos depósitos, permitindo reduzir substancialmente a taxa de deposição comparativamente à queima dos combustíveis puros. A presença de S pode também ser benéfica na redução da formação de KCl (Andersson e Högberg, 2001). O enxofre pode ligar-se ao K formando  $K_2SO_4$ , com um ponto de fusão de, aproximadamente, 900 °C, evitando assim a formação e condensação de KCl que tem um baixo ponto de fusão, próximo de 510 °C, e é muito estável às temperaturas típicas encontradas em zonas convectivas. Com a formação de uma camada protectora de  $K_2SO_4$  é também produzido HCl gasoso que é posteriormente transportado pelo escoamento dos gases de combustão, reduzindo o seu efeito corrosivo. É sugerido na literatura que a razão entre as fracções molares de S/Cl presentes no combustível seja maior que 3-4, de forma a reduzir a acumulação e corrosão do KCl nos permutadores de calor. Se esta razão for inferior a 2, então a ocorrência de corrosão nos sobreaquecedores da caldeira é quase inevitável.

### **Cloro (Cl)**

A presença de Cl favorece a mobilidade de muitos elementos inorgânicos, particularmente do potássio. O cloro liberta-se numa fase inicial do processo de combustão e a sua concentração determina, mais do que a própria concentração de alcalinos no combustível, a quantidade de alcalinos que se vaporizam durante a combustão (Baxter *et al.*, 1998 e Kaufmann, 1997). Na ausência de S formam-se cloretos à superfície dos permutadores, compostos indesejados devido às suas características corrosivas, como já foi referido.

Evidências experimentais reportadas por Robinson *et al.* (1998, 2002) indicam que a quantidade de Cl presente nos depósitos diminui significativamente na co-combustão de carvão, rico em S, com biomassa, rica em Cl. Tal deve-se ao facto de a formação de sulfatos alcalinos ser termodinamicamente mais favorável do que a formação de cloretos alcalinos, às temperaturas geralmente encontradas nos permutadores de calor. Para evitar a corrosão causada pelo Cl em caldeiras, Robinson *et al.* (1998, 2002) recomendam a utilização de biomassa com baixo teor de Cl e operação com temperaturas na superfície dos permutadores inferiores à temperatura de amolecimento dos depósitos. Robinson *et al.* (2002) sugerem, ainda, a utilização de um parâmetro adimensional, definido pela razão entre o dobro da quantidade de S presente nos combustíveis e quantidade de alcalinos disponíveis, para se eliminar a presença de Cl nos depósitos. Este parâmetro ( $2 \times S / \text{alcalinos disponíveis}$ ), calculado para a mistura de combustíveis, deverá exceder em 5 vezes o mesmo parâmetro calculado em condições estequiométricas. Desta forma, assegura-se que todo o Cl, na impossibilidade de reagir com os alcalinos, é libertado na forma de

HCl gasoso. Tanto no carvão como na biomassa, a libertação de HCl inicia-se a temperaturas baixas, a partir de 200 °C, atingindo um máximo entre 300 e 400 °C (Schoen, 1956). Na ausência de Cl, formam-se óxidos ou hidróxidos alcalinos, estáveis em ambientes oxidantes e húmidos, como os encontrados nos gases de combustão.

Resultados experimentais de Ferrer *et al.* (2005) apontam também para a importância da presença dos aluminossilicatos no carvão, nomeadamente sob a forma de caulinita -  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Estes compostos podem ser importantes na captura dos cloretos alcalinos (NaCl e KCl), reduzindo a acumulação de Cl nos depósitos. Ferrer *et al.* (2005) mostram que se a razão entre o teor de caulinita presente no carvão e o teor de Cl presente no combustível for superior a 3, então o teor de Cl encontrado nos resíduos será desprezável.

### **Fósforo (P)**

O fósforo pode formar depósitos estáveis quando combinado com metais alcalinos, alcalino-terrosos ou com elementos inorgânicos. O trabalho desenvolvido por Su *et al.* (2003), relativamente à queima de vários tipos de carvão, revela que partículas contendo P, sob a forma de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , tendem a aglomerar-se juntamente com partículas contendo também cálcio, na forma de CaO, criando um composto eutético de  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Este composto pode actuar como uma “cola” para as cinzas volantes. Su *et al.* (2003) revelam também que o P pode causar efeitos de *fouling* quando surge nas cinzas em teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  superiores a 1%. Geralmente, o carvão possui um baixo teor de P na sua constituição e, como tal, apenas a biomassa pode fornecer este elemento durante a combustão.

### **Metais alcalinos e alcalino-terrosos (K, Na, Ca, Mg)**

Estes elementos apresentam-se na biomassa em formas susceptíveis de se vaporizarem. No entanto, durante a combustão os metais alcalino-terrosos formam compostos mais estáveis e menos voláteis.

### **Potássio (K)**

O potássio é um dos constituintes presentes na biomassa que mais contribui para a formação de depósitos, já que se apresenta geralmente na sua forma iónica ( $\text{K}^+$ ), conferindo-lhe grande capacidade de ligação com outros elementos. O seu teor é muito importante na biomassa como indicador da possível existência da fusão de cinzas ou formação de depósitos (Sandia National Laboratory, 1996). A sua proveniência é, geralmente, biológica, mas também surge devido à contaminação por parte do solo e de aditivos presentes no combustível (*e.g.*, papel não reciclado). O potássio na forma de óxido de potássio e ligado a silicatos forma um composto eutético com baixo ponto de fusão (cerca de 750 °C). As ligações estabelecidas pelo K variam consoante a temperatura (Zhang e Leckner, 2001). Abaixo de 600 °C, os produtos de combustão apresentam-se, geralmente, no estado sólido, sob a forma de KCl,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , mas entre 600 e 800 °C estes compostos assumem a forma de sais líquidos. Para temperaturas superiores estes compostos apresentam-se na forma gasosa.

## Sódio (Na)

O sódio é o elemento que causa mais problemas nas centrais termoelétricas a carvão, podendo formar silicatos, ricos em Na, na forma de  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ . Na presença de Cl, forma-se NaCl que promove a captura do K dos silicatos, formando KCl gasoso. As moléculas de NaCl e de KCl podem, posteriormente, formar sulfatos de baixo ponto de fusão ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), se existir  $\text{SO}_3$  em quantidades suficientes.

## Cálcio (Ca)

O cálcio reage com o S formando sulfatos, de forma semelhante ao K. Porém a mobilidade deste elemento é mais reduzida e os depósitos formados através desta reacção são estruturalmente menos resistentes. É, no entanto, frequente encontrar-se sulfatos de cálcio nas superfícies mais frias, sendo também um elemento presente nos silicatos alcalinos que se formam (Baxter, 1993).

## Elementos refractários (Si, Ti, Al)

O silício é o elemento presente em maior quantidade nos depósitos resultantes da queima de biomassa. É incorporado nas matérias vegetais através da absorção do ácido silícico presente no solo. A presença de Si no seu estado puro não provoca problemas de *slagging* ou *fouling* já que seu ponto de fusão é elevado, na ordem de 1700 °C. No entanto, a sua reacção com óxidos alcalinos, alcalino-terrosos ou com sais alcalinos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) produz compostos eutéticos de baixo ponto de fusão (Werther *et al.*, 2000). Nos sistemas de combustão em que se formam estes silicatos, as superfícies metálicas são expostas a ataques químicos pois as camadas de óxidos protectoras podem ser relativamente solúveis e/ou reactivas com a escória dos silicatos.

### 1.3.5 Índices de *slagging*

Ao longo dos anos têm sido utilizados vários índices para prever a tendência de um combustível para o *slagging* (Couch, 1994 e Bryers, 1996). Estes índices foram deduzidos empiricamente baseados na fusibilidade das cinzas presentes nos combustíveis e variam consoante o equipamento de combustão utilizado. Um índice de *slagging* padrão utilizado ( $SI_1$ ) é dado pela razão entre os teores de óxidos de natureza básica, presentes nas cinzas, e os óxidos de natureza ácida:

$$SI_1 = \frac{\%(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3)}{\%(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)} \quad (1.6)$$

Embora cada fabricante/investigador possa adoptar um índice diferente, é do entendimento geral que, independentemente do parâmetro utilizado, se pode calcular um intervalo crítico de valores dentro do qual o fenómeno de *slagging* é intenso. Na queima de biomassa, Su *et al.* (2003) recomendam a utilização de um índice de *slagging* baseada nos teores de alcalinos ( $SI_2$ ):

$$SI_2 = \% \text{Na}_2\text{O} + 0,6589 \times \% \text{K}_2\text{O} \left( \frac{\% \text{cinzas}}{100} \right) \quad (1.7)$$

Este parâmetro é mais aplicado à combustão de biomassa, onde o potássio é facilmente libertado. Geralmente valores de  $Sl_2$  inferiores a 0,3 indicam combustíveis com pouca tendência em originar problemas de *slagging* (Couch, 1994).

## 1.4 ESTUDOS ANTECEDENTES

Esta secção revê estudos antecedentes importantes que abordaram a temática deste trabalho. Relativamente à co-combustão de carvão com biomassa, são relevantes os trabalhos realizados por Heinzl *et al.* (1998), Jenkins *et al.* (2002), Robinson *et al.* (2002), Annamalai *et al.* (2003), Turn *et al.* (2006), Pronobis (2006) e Kupka *et al.* (2008a, 2008b). Alguns trabalhos na área da combustão com biocombustíveis são também importantes para compreender os mecanismos de formação de depósitos, tais como os desenvolvidos por Jensen *et al.* (1997), Hansen *et al.* (2000), Frandsen *et al.* (2003), Jensen *et al.* (2004), Tortosa-Masiá *et al.* (2005), Žbogar *et al.* (2006) e Theis *et al.* (2006a, 2006b). Alguns autores, como Su *et al.* (2003), Rushdi *et al.* (2004) e Naruse *et al.* (2005), estudaram também a formação de depósitos resultantes da combustão de carvão. São referidos também alguns trabalhos de simulação numérica que abordam este tema, como os estudos de Kaer *et al.* (2001), Sandberg *et al.* (2006) e Zhou *et al.* (2007).

### 1.4.1 Co-combustão de carvão com biomassa

Kupka *et al.* (2008a) investigaram de que forma o tipo de combustível e a temperatura superficial da sonda influenciavam o fenómeno de *slagging* durante a co-combustão de carvão com serrim e lamas residuais, alternadamente. Foi utilizada uma fornalha com uma potência máxima de 50 kW, onde foram analisadas misturas de carvão com 5 e 15% em biomassa em termos de fracção térmica. O estudo foi realizado utilizando sondas de aço-inox arrefecidas a ar, com uma temperatura superficial imposta de 550-700 °C, e sondas cerâmicas, não arrefecidas, cuja temperatura superficial foi de 1100-1300 °C. As sondas foram colocadas no interior da fornalha com um tempo de exposição de 140 minutos; portanto apenas a fase inicial do mecanismo de *slagging* foi analisada. Os autores observaram diferenças na estrutura física e química dos depósitos nos dois tipos de sonda utilizadas. Na queima de carvão formou-se uma camada de depósitos fina e facilmente removível, nos dois tipos de sondas. No entanto, a adição de pequenas quantidades de lamas residuais alterou tanto a estrutura dos depósitos como a sua taxa de deposição. Nas sondas cerâmicas, após a formação de uma estrutura compacta, os depósitos entraram facilmente em fusão, escoando em volta do tubo, particularmente para fracções térmicas de lamas residuais acima de 15%. Na sonda arrefecida a ar os depósitos obtidos não se apresentaram fundidos. Em contraste, a adição de serrim mostrou ter um efeito benéfico na formação de depósitos, já que provocou uma redução da taxa de deposição, independentemente da percentagem de biomassa utilizada. Além disso, os depósitos que se formavam eram facilmente removíveis. Para as sondas arrefecidas a ar, os valores medidos para as taxas de formação de depósitos com 5 e 15% de serrim foram 77,0 e 56,2 g/m<sup>2</sup>h, respectivamente. O valor obtido para a queima apenas de carvão foi de 76,8 g/m<sup>2</sup>h. O valor máximo obtido para a taxa de deposição foi de 317,7 g/m<sup>2</sup>h para o caso da co-combustão com 15% de lamas residuais. Estes

autores verificaram que a massa de cinzas presente na camada de depósitos crescia linearmente com o tempo. Este aumento teve como consequência um aumento da resistência térmica e diminuição da temperatura superficial da sonda. O referido aumento de massa foi sempre superior na sonda arrefecida a ar, dado que as altas temperaturas atingidas nas sondas cerâmicas favoreciam uma aglomeração e sinterização mais rápida das partículas. Desta forma, os compostos voláteis ainda presentes nas cinzas vaporizavam-se rapidamente originando uma redução de espessura na camada de depósitos na sonda cerâmica. A composição química das cinzas não diferiu muito nos dois tipos de sonda utilizada. Na queima de carvão, as cinzas apresentavam na sua composição principalmente óxidos de silício e de alumínio (cerca de 70%). A adição de lamas residuais provocou uma diminuição dos compostos ácidos ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), um aumento dos compostos básicos, como o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e um aumento substancial dos óxidos de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Consequentemente, as cinzas produzidas na co-combustão com lamas residuais possuíam um ponto de amolecimento mais baixo.

Kupka *et al.* (2008b) utilizaram a instalação referida em Kupka *et al.* (2008a) para testar o efeito da adição de RDF (*refuse derived fuel* - resíduos de plástico e cartão não reciclável) na combustão com carvão. Neste caso os autores utilizaram apenas sondas cerâmicas não arrefecidas. A adição de apenas 5% de RDF quase duplicou a taxa de formação de depósitos ( $86,8 \text{ g/m}^2\text{h}$ ), observando-se a existência de grandes partículas nos depósitos. Os combustíveis e as suas misturas que apresentavam maior quantidade de cinzas volantes na sua composição contribuíram para que se obtivessem maiores taxas de formação de depósitos. Neste estudo foi proposto um índice de *slagging* (*SI*) que permitiu avaliar a propensão que um dado combustível (ou mistura) tem para provocar efeitos de *slagging*. Para um valor de *SI* entre 0,75 e 2, verificou-se um mecanismo de *slagging* intenso, sendo que para valores fora deste intervalo, a propensão para causar *slagging* diminuiu. Enquanto o carvão puro e as misturas com serrim apresentaram valores de *SI* no intervalo 0,3 e 0,4, as misturas com 15 e 20% de teor de lamas residuais caíram precisamente no “intervalo crítico” de *slagging*.

Jenkins *et al.* (2002) estudaram a co-combustão de carvão com bagaço e fibra, ambos provenientes da cana-de-açúcar. Os testes foram efectuados numa fornalha laboratorial e comparados com testes efectuados numa central com queima em grelha, na fábrica de açúcar HC&S, situada em *Puunene* (Havai). Os diferentes tipos de biomassa foram queimadas separadamente ou em misturas com 30 e 70% de carvão em termos térmicos. Os resultados laboratoriais revelaram que a fracção de cinzas presente nos depósitos obtida após a queima de fibra de cana foi 2 ordens de grandeza superior à obtida com a queima de bagaço e 10 vezes superior relativamente à obtida com a queima de carvão. Nos ensaios de co-combustão com 70% de carvão, a taxa formação de depósitos foi inferior à da queima com 30% de carvão. Tal pode ser explicado pelo baixo teor de potássio e fósforo e, também, pelo elevado teor de alumina nas misturas com mais carvão. Os testes conduzidos na central mostraram que as elevadas velocidades atingidas pelas partículas no escoamento dos gases de combustão podiam causar erosão significativa dos depósitos, principalmente na secção frontal dos tubos. Deste modo,

conclui-se que os resultados obtidos em centrais reais e em testes laboratoriais podem diferir substancialmente. A taxa de formação de depósitos obtidos na co-combustão utilizando uma mistura com os três combustíveis foi ligeiramente superior à da queima da mistura carvão/bagaço. Ambas as taxas foram, por sua vez, significativamente inferiores às obtidas na queima apenas de carvão. Verificou-se que o K e o P estavam presentes em elevadas concentrações nos depósitos resultantes da co-combustão com biomassa, contribuindo para que apresentassem uma densidade superior à dos depósitos resultantes da queima apenas de carvão. Análises no microscópio electrónico de varrimento revelaram que praticamente todo o Si e Al presente nos combustíveis eram depositados nos sobreaquecedores sob a forma de partículas ou escória, enquanto o Fe, os metais alcalinos e alcalino-ferrosos surgiam como vapores condensados.

Turn *et al.* (2006) utilizaram no seu estudo a mesma caldeira com queima em grelha utilizada no trabalho realizado por Jenkins *et al.* (2002). Estes autores efectuaram três tipos de testes com as seguintes misturas: carvão (teste 1); carvão/bagaço de cana-de-açúcar (teste 2); carvão/bagaço de cana-de-açúcar/fibra de cana (teste 3). Como combustível auxiliar foi utilizado fuelóleo para estabilizar o processo de combustão. As taxas de formação de depósitos medidas para os testes 1, 2 e 3 foram de 20,0, 5,8 e 8,4 g m<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores mais baixos para a queima de biomassa resultaram do aumento da erosão dos depósitos causada pela concentração mais elevada de partículas no escoamento, pelas velocidades mais elevadas dos gases de combustão e, ainda, pelas partículas de maiores dimensões.

Heinzel *et al.* (1998) estudaram a co-combustão de carvão pulverizado com vários tipos de biomassa numa fornalha semi-industrial. A co-combustão com lamas residuais produziu, na zona dos sobreaquecedores, 5 vezes mais cinzas em comparação com a queima de carvão. Por outro lado, a co-combustão com *miscanthus sinensis* (tipo de erva) e, também com madeira, produziu um efeito contrário, reduzindo a taxa de formação de depósitos. As camadas de depósitos encontradas na sonda arrefecida foram facilmente removíveis, sendo constituídas por partículas de cinzas não aglomeradas, excepto na co-combustão com palha e com lamas residuais. Na mistura carvão/palha foi encontrada uma camada superficial sinterizada e na mistura carvão/lamas residuais existiam partículas grandes na superfície e com grande capacidade de aderência. Os autores referem ainda que as temperaturas características de deformação dos depósitos e cinzas de alguns tipos de biomassa abrangiam um intervalo mais extenso de temperaturas do que no caso do carvão. Desta forma concluíram que, no caso de se fazer a co-combustão em centrais projectadas para a utilização de carvão, o risco de *slagging* poderá ser maior.

Annamalai *et al.* (2003) estudaram a co-combustão de carvão com estrume de gado, queimando misturas de 90:10 (percentagens mássicas) dos combustíveis. Os autores observaram que, para efectuar as operações de rotina de limpeza através de sopragens (*soot-blowing*, na literatura inglesa) era necessário utilizar uma pressão de ar comprimido mais elevada. De facto, após queima de carvão, uma primeira operação de limpeza realizada permitiu que o fluxo de calor na sonda aumentasse para 85-87% do seu valor máximo. Relativamente à queima da mistura, a limpeza apenas permitiu aumentar o fluxo de calor para 70-76% do seu valor máximo. Esta

diferença foi atribuída ao aumento do teor de Ca, Mg e metais alcalinos, nomeadamente Na e K, presentes nas cinzas volantes resultantes da queima de carvão/estrume. Com efeito, o somatório das concentrações mássicas de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  era quase 6 vezes superior na mistura queimada relativamente ao carvão puro. Também o teor de cinzas na mistura foi cerca de 50% superior e, como consequência, a espessura da camada de cinzas era maior.

Robinson *et al.* (2002) examinaram a formação de depósitos resultantes da co-combustão de carvão com biomassa, numa caldeira com queima em suspensão. Foram seleccionados vários tipos de carvão e quatro tipos de biomassa: madeira, *switchgrass* (planta americana) e dois tipos de palha. As fracções térmicas médias de combustível utilizadas nas misturas foram de 85% carvão e 15% de biomassa. As taxas de formação de depósitos nas diferentes misturas apresentaram valores dentro do intervalo limitado pelas taxas de formação obtidos na queima dos combustíveis puros. A combustão de carvão/palha reduziu a elevada taxa de deposição verificada durante a queima da palha. A queima de carvão/madeira diminuiu ligeiramente a taxa de deposição obtida para a queima de carvão, já que a madeira apresentava um reduzido teor de cinzas e de metais alcalinos na sua composição. Para as misturas de carvão/palha verificou-se também uma redução substancial na eficiência de captura das partículas, por parte das superfícies, comparativamente ao esperado. Os autores referem que este resultado se deveu à reacção química entre o enxofre presente no carvão e as espécies alcalinas presentes na biomassa, que reduziu a capacidade de aderência das cinzas. Esta reacção permitiu ainda diminuir o teor de Cl nos depósitos, reduzindo a potencial corrosão causada por este elemento. Robinson *et al.* (2002) propuseram a utilização de um parâmetro para estimar qual o teor de S da mistura necessário para eliminar a presença de Cl nos depósitos e, conseqüentemente, o seu efeito corrosivo.

Foram utilizados três parâmetros importantes no estudo: taxa de formação de depósitos, eficiência de captura de partículas ( $\beta$ ) e factor de enriquecimento (EF). Os autores consideraram  $\beta$  como o parâmetro mais adequado para comparar depósitos formados através da queima de diferentes combustíveis, já que se baseava nas diferenças do teor de cinzas que se formavam. Teoricamente, um valor de  $\beta$  unitário indicava que a sonda capturava todas as cinzas que atravessavam a área por ela ocupada. O valor calculado para o parâmetro EF baseava-se em medições da composição química dos depósitos e do combustível. Um valor de EF maior que 1 indicava que um dado elemento químico surgia nos depósitos com uma fracção mássica mais elevada do que a fracção mássica existente no combustível que lhe deu origem.

Pronobis (2006) investigou a co-combustão de carvão com madeira, palha e lamas residuais numa caldeira com queima em suspensão. O autor afirma que a adição de um combustível secundário altera a composição química e temperatura dos gases de combustão resultando numa alteração da sua viscosidade, velocidade e propriedades radiativas (emissão, absorção). Desta forma, o coeficiente de convecção médio dos gases de combustão foi alterado, existindo uma variação na eficiência térmica da caldeira. Todos os tipos de biomassa analisados revelaram que existiu uma deterioração na eficiência térmica da caldeira, mas que esta foi muito menor do que a redução no

consumo de carvão. Assim a co-combustão de carvão com biomassa pode ser vantajosa, desde que o preço da biomassa seja bastante inferior ao do carvão. A palha causou o menor impacto na transmissão de calor na caldeira, mas poderá provocar graves problemas de corrosão devido ao alto teor de cloro. No entanto, este problema deverá ser ultrapassado através de uma escolha criteriosa do tipo de carvão utilizado.

### 1.4.2 Combustão de biomassa

Theis *et al.* (2006a) investigaram a tendência para a criação de *fouling* na combustão de biomassa, tal como a cortiça ou palha. Em vez de efectuarem a co-combustão com carvão, procedimento habitual noutros estudos, os autores utilizaram turfa, um biocombustível também com pouca propensão para o *fouling*. O estudo foi efectuado num forno com queima em suspensão, simulando as condições existentes na região de sobreaquecimento de uma caldeira convencional. Os autores obtiveram para a queima individual da turfa, cortiça e palha, taxas de formação de depósitos de 20, 80 e 160 g/m<sup>2</sup>h, respectivamente. Estruturalmente, a turfa e a cortiça apresentaram a formação de uma estrutura fina de depósitos, enquanto os depósitos provenientes da queima de palha eram mais grosseiros e fibrosos. Na queima de misturas dos biocombustíveis, a taxa de deposição não apresentou um comportamento linear, o que sugere que os diferentes tipos de cinzas interagiram físico-quimicamente entre eles. A turfa pareceu actuar como agente de limpeza em todas as misturas com palha, diminuindo a taxa de formação de depósitos com o aumento da fracção de turfa na mistura. Resultados obtidos por Skrifvars *et al.* (2004) para a co-combustão de madeira com turfa apontaram também para esta característica da turfa. Por outro lado, nas misturas turfa/cortiça apenas se verificou este efeito para concentrações mássicas até 50% de cortiça. Entre 50 e 100% de cortiça, a mistura de turfa contribuiu para o aumento da deposição de partículas. Os resultados experimentais indicam que é possível queimar até 30% de cortiça e até 70% de palha em misturas com turfa, sem que haja um aumento significativo nas taxas de formação de depósitos.

Utilizando a mesma instalação, Theis *et al.* (2006b) analisaram a influência da temperatura da superfície da sonda no mecanismo de *fouling* no intervalo 475-625 °C. Os resultados mostraram que durante a queima de turfa, a temperatura imposta na superfície não teve influência na taxa de formação de depósitos. Na queima de cortiça, tanto pura como misturada com turfa, a taxa de formação de depósitos diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura da sonda. Na queima apenas de palha, ou palha misturada com turfa, a taxa de formação de depósitos aumentou com o aumento da temperatura da superfície da sonda até 550 °C, permanecendo constante para temperaturas superiores. Estas diferenças entre a taxa de formação de depósitos e a temperatura à superfície da sonda mostraram que o mecanismo de acumulação de depósitos é diferente para o caso da cortiça e da palha. Relativamente à composição química dos depósitos, verificou-se que existia uma redução na concentração de Cl com o aumento da temperatura na superfície da sonda, independentemente do teor da mistura queimada. Em misturas de turfa/cortiça verificou-se, para todas as temperaturas, que o aumento da taxa de formação de depósitos estava associado ao aumento de Cl nos depósitos. O teor de S, por outro lado, diminuiu com o aumento da taxa de

formação, enquanto o teor de K permaneceu constante, independentemente da fracção de cortiça e da taxa de formação dos depósitos. Isto indica que existiu formação de  $K_2SO_4$  quando a taxa de formação de depósitos foi pequena, enquanto a formação de KCl foi mais significativa quando a taxa de formação de depósitos era elevada. Tal implica que, aumentando a fracção de turfa na mistura, se diminuía a taxa de formação de depósitos, já que existia mais S disponível para formar  $K_2SO_4$ , molécula menos aderente à superfície do tubo. Na queima de misturas de turfa/palha não foi encontrada uma relação clara entre a taxa de formação de depósitos e as concentrações de Cl, S ou K.

Frandsen *et al.* (2003) investigaram a formação de cinzas e depósitos na queima de palha com outros tipos de biomassa. A actividade experimental foi conduzida na central de *Masnedo* (Dinamarca) com uma potência térmica de 33 MW, equipada com um sistema de queima em grelha. As misturas de combustível utilizadas continham 75% de palha e 25% de serrim ou caroço de azeitona, percentagens em base térmica. Na investigação com sementes de carité (*shea nuts*, na literatura inglesa) a fracção térmica utilizada foi de 35%. Verificou-se que dois dos três combustíveis alternativos (caroços de azeitona e sementes de carité) continham teores mais elevados de K, S e Cl do que a palha. Várias sondas arrefecidas a ar foram submetidas a dois tipos de exposição: curta (1h) e longa (18h). Nas sondas de curta exposição, verificou-se apenas a existência de uma camada fina oxidada e poucos depósitos, enquanto a sonda de longa exposição apresentou uma grande acumulação de depósitos na parte superior do tubo. A camada de depósitos nas sondas de longa exposição apresentou uma estrutura semelhante: uma camada interior fina de óxidos, seguida de uma camada múltipla e espessa de depósitos, rica em K e Cl. No exterior encontrava-se ainda uma camada de partículas ricas em Ca e Si, “coladas” por KCl. Comparativamente à queima de palha pura, as misturas de biomassa apresentaram uma maior produção de cinzas volantes, por volume de gases de combustão, facto suportado pelas análises elementares da biomassa, que indicaram teores de cinzas mais elevados. Consequentemente, ocorreu a formação de uma camada de depósitos mais espessa nos permutadores e os autores recomendaram que se aumente frequência das operações de sopragem (limpeza) em caldeiras convencionais.

Žbogar *et al.* (2006) investigaram a formação de depósitos numa caldeira com queima em grelha, utilizando palha como combustível. Uma sonda arrefecida a ar/água, junto à zona dos sobreaquecedores, foi mantida a uma temperatura superficial média de 500 °C. Esta sonda permitiu medir as temperaturas e caudais dos fluidos de arrefecimento, assim como a massa dos depósitos que se formavam. A temperatura dos gases manteve-se numa gama entre 800 e 1100 °C ao longo dos 18 dias que durou a investigação experimental. A temperatura dos gases afectou a temperatura à superfície dos depósitos e a consequente distribuição de temperatura. Por isso, teve influência no estado da camada de depósitos, isto é, se a camada de depósitos se encontrava, ou não, parcialmente fundida. Verificou-se que o processo de crescimento da camada de depósitos apresentava diversas etapas e que a duração destas etapas dependia provavelmente da temperatura dos gases e da composição química das cinzas volantes.

Inicialmente foi identificada a formação de uma camada constituída por cristais brancos e transparentes, de difícil remoção. Para temperaturas superiores a 1100 °C, a camada exterior apresentava-se totalmente fundida e grandes gotas de material escorriam do tubo por acção da gravidade. Verificou-se, assim, uma rápida diminuição da massa de depósitos nesta gama de temperaturas. Para temperaturas de cerca de 1000 °C existiam tantas partículas sólidas como partículas parcialmente fundidas, mantendo estas últimas a estrutura sólida coesa, actuando como um reforço estrutural e aumentando a viscosidade das partículas. Quando a temperatura era inferior a 900 °C, formava-se uma camada sólida porosa rica em partículas. A camada de depósitos actuava como uma resistência térmica e a potência térmica transmitida à sonda diminuía à medida que a espessura da camada de depósitos aumentava. Registou-se uma diminuição da potência térmica de 13 para 6 kW nos primeiros seis dias da investigação.

Hansen *et al.* (2000) e Jensen *et al.* (2004) investigaram a composição química dos depósitos originados na combustão de palha em sistemas de queima com grelha, utilizando um microscópio electrónico de varrimento e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. A temperatura dos gases foi mantida entre 900 e 1020 °C e a temperatura do vapor nos permutadores entre 380 e 520 °C. Os depósitos, recolhidos por sondas arrefecidas a ar, apresentaram uma estrutura em camadas, sendo a camada interior de KCl e a camada exterior de cinzas volantes sinterizadas. Nos tubos de sobreaquecimento verificou-se também a existência de uma camada interior de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou KCl junto à superfície metálica. Para temperaturas inferiores a 900 °C, a zona exterior dos depósitos apresentava-se rica em Ca e Si, fixa numa estrutura sólida de KCl. Para temperaturas superiores a 900 °C a camada exterior apresentava-se rica em Cl e com uma zona exterior porosa com elevado teor de K, Ca e Si.

Jensen *et al.* (1997) apresentaram resultados para uma caldeira com queima em grelha com medições efectuadas em dois locais distintos: câmara de combustão e na zona convectiva. A temperatura média dos gases registada foi de 850 e 650 °C, respectivamente, para os dois locais. Foi também utilizada uma sonda com uma temperatura superficial imposta de 510 °C. A taxa de acumulação de depósitos medida situou-se no intervalo entre 15 e 150 g/m<sup>2</sup>h na câmara de combustão e entre 2 e 25 g/m<sup>2</sup>h na zona dos sobreaquecedores. As taxas máximas e mínimas foram medidas utilizando biomassa com teores mássicos de K de 2,5% e 0,5%, respectivamente. Consequentemente, os depósitos apresentavam grandes concentrações de K e Cl, que funcionam como uma "cola" na captura de partículas ricas em Ca e Si.

Tortosa-Masiá *et al.* (2005) investigaram experimentalmente a influência da formação de depósitos na transmissão de calor entre os gases da combustão e uma sonda arrefecida a ar simulando um permutador de calor na zona de sobreaquecimento. Foram utilizadas misturas de turfa e madeira como combustíveis. Os autores determinaram, ao longo das 8 horas que duraram os ensaios, diversos parâmetros tais como: a potência térmica transmitida para a sonda, o coeficiente de convecção do ar de combustão e o número de Nusselt do escoamento dentro do tubo, entre outros. Os autores conseguiram obter condições aproximadamente estacionárias, mas registou-se

uma diminuição da potência térmica transmitida ao ar de arrefecimento devido à influência da formação de depósitos.

### 1.4.3 Combustão de carvão

Su *et al.* (2003) efectuaram uma comparação exaustiva entre 19 misturas de carvões relativamente à sua propensão para causarem *fouling*. A taxa de crescimento da camada de depósitos foi indicada como um bom parâmetro de comparação. Os autores mostraram a existência de uma correlação linear entre a razão dada pela temperatura dos gases de exaustão e a temperatura inicial de deformação dos depósitos, que representa uma medida da transmissão de calor global na fornalha, e o teor de Na<sub>2</sub>O. Aquele parâmetro apresentou-se como uma boa ferramenta para prever os efeitos de *fouling* das misturas de carvão. Nas análises aos depósitos verificou-se sobretudo a existência de três tipos de elementos inorgânicos: partículas finas de sílica, partículas ricas em P e silicatos ricos em Na.

Naruse *et al.* (2005) estudaram as características das cinzas formadas durante a combustão de três tipos de carvão numa fornalha de carvão pulverizado com uma potência térmica de 44 kW. Os carvões apresentavam cinzas com diferentes teores e pontos de fusão. Os autores concluíram que a quantidade de cinzas que se depositou na sonda aumentava com a diminuição do ponto de fusão das cinzas. Relativamente à estrutura da camada de depósitos na superfície da sonda, após 10 minutos de tempo de exposição, formou-se uma camada com cerca de 30 µm de espessura e com partículas de diâmetros inferiores a 3 µm. A análise química das partículas a montante da sonda revelou a existência de um mecanismo selectivo para a acumulação das partículas. De facto, a composição química das partículas que aderiam à superfície da sonda, numa fase inicial, diferia da composição das cinzas volantes no escoamento a montante. Os autores concluíram, ainda, que o mecanismo de formação de depósitos dependia do tamanho das partículas, das características do escoamento em torno da sonda e da composição química das cinzas.

Rushdi *et al.* (2004) investigaram a formação de depósitos em misturas com diversos tipos de carvão. Os autores concluíram que o comportamento das misturas e a sua propensão para formar depósitos não podia ser previsto somente com base na performance dos carvões de origem. Existia uma natureza não aditiva no comportamento das misturas, resultante das interações químicas entre as partículas da camada de depósitos, que podiam criar depósitos com baixos pontos de fusão. Foi utilizada uma técnica denominada termo-mecânica, que envolvia o aquecimento das cinzas e a sua indentação, para prever o comportamento térmico dos depósitos. Os resultados mostraram que a técnica permitiu encontrar uma correlação entre o comportamento térmico das cinzas e a espessura da camada de depósitos.

### 1.4.4 Simulação numérica

Sandberg *et al.* (2006) desenvolveram trabalho numérico e experimental no âmbito da deposição de partículas numa caldeira de leito fluidizado. A simulação teórica incidiu sobre o cálculo da trajectória das partículas no escoamento cruzado, em torno de dois tubos de sobreaquecedores,

sendo o escoamento considerado estacionário e bidimensional. Através da simulação da trajetória das partículas, verificou-se que partículas com diâmetros superiores a 10 µm apenas colidiam com a secção frontal do primeiro tubo e que partículas mais pequenas encontravam-se distribuídas mais dispersamente devido à turbulência gerada e ao fenómeno de difusão térmica. As partículas com diâmetros inferiores a 1 µm tinham uma probabilidade muito reduzida de colidirem com os tubos. A camada de depósitos que se formou era, então, cerca de 10 vezes mais espessa na secção frontal do primeiro tubo e o segundo tubo apresentou uma distribuição simétrica de depósitos nas suas secções “laterais”. A parte experimental do trabalho foi efectuada numa central termoeléctrica localizada em Västerås na Suécia. A central, com potência térmica de 157 MW, queimou uma mistura de biomassa e desperdícios de madeira. Foram realizados ensaios com diferentes misturas de biomassa, sendo cada mistura testada durante vários dias. Sandberg *et al.* (2006) observaram um aumento quase linear entre a massa recolhida na camada de depósitos com o tempo, independentemente do combustível utilizado. Relativamente à taxa de formação de depósitos foi observada uma taxa inicial muito elevada durante as primeiras 20 horas, seguida de uma taxa aproximadamente constante. Verificou-se, ainda, que a taxa de formação de depósitos aumentava linearmente com a temperatura registada à superfície da sonda. Esta última conclusão contradiz a teoria das forças de difusão térmica presentes na simulação da trajetória de partículas, já que os gradientes de temperatura entre o escoamento gasoso e a superfície da sonda indicavam que deveria suceder o contrário. No entanto, tal foi explicado através do aumento da probabilidade de aderência da partícula (*sticking probability*, na literatura inglesa), o qual aumenta com o aumento da viscosidade da camada de depósitos. A aderência dos depósitos mostrou estar relacionada com a concentração de SiO<sub>2</sub> e com a presença de metais alcalinos nos depósitos. A partir da análise química da camada de depósitos que se formou, aplicou-se o método de Urbain *et al.* (1982), tendo-se concluído que a viscosidade da partícula diminuía exponencialmente com a temperatura dos gases de combustão. Foi, ainda, incluído um modelo que simulava o efeito da espessura da camada de depósitos na transmissão de calor num tubo de sobreaquecimento, verificando-se que quando a camada de depósitos aumentava a sua espessura de 0 para 20 mm, a temperatura superficial dos depósitos aumentava de 461 para 622 °C. Tal aumento de temperatura resultou em aumentos significativos da taxa de formação de depósitos.

Zhou *et al.* (2007) desenvolveram um modelo matemático para a formação de depósitos durante a combustão de palha num sistema com queima em grelha. O modelo investigou também o mecanismo responsável pela queda (*shedding*, na literatura inglesa) de depósitos devido à fusão das cinzas, que sucede após um longo período de exposição (285 h). O modelo permitiu prever com bons resultados a evolução temporal da massa de depósitos acumulada, a potência térmica transmitida à sonda assim como a forma da camada de depósitos. A camada elíptica de depósitos formada na superfície superior do tubo, durante as 3,5 h iniciais e a reduzida acumulação de depósitos na zona inferior da sonda, estavam em concordância com as medidas experimentais. Ambos os trabalhos de simulação e o conjunto de experiências indicaram que, em condições estacionárias de combustão, a massa de depósitos aumenta até se que atinge um regime estável,

onde a taxa de formação de depósitos é igual à sua “taxa de queda” das superfícies. Os autores referem que a formação da camada de depósitos se processava em três etapas distintas: uma fase rápida de acumulação da massa de depósitos acompanhada de uma redução na transmissão de calor, uma fase posterior de aumento lento da quantidade de depósitos e, finalmente, uma fase estável sem alteração da quantidade de depósitos e da potência térmica transmitida à sonda. Estudos paramétricos revelaram que para as temperaturas mais elevadas dos gases de combustão, a formação de depósitos era menor e a potência transmitida à sonda aumentava. Partículas de diâmetro reduzido tinham menos propensão em ser capturadas por impacto inercial, o que reduzia a taxa de deposição obtida na etapa inicial.

Kær *et al.* (2001) desenvolveram e testaram um modelo relativo à simulação da acumulação de partículas aplicável a caldeiras convencionais. No modelo foram considerados os mecanismos de impacto devido à inércia, difusão térmica e deposição devido aos fenómenos de turbulência. Foi analisado o escoamento em torno de um único tubo, simulando um tubo de sobreaquecimento. As condições de fronteira impostas, do tipo Dirichlet, consistiam na velocidade do escoamento (10 m/s) e temperatura exterior (1000 °C). Para cada passo da simulação foram “injectadas” a montante 2000 partículas com uma massa volúmica de 2,2 kg/m<sup>3</sup>. Os resultados mostraram que existe concordância entre os números de Nusselt locais e globais, calculados pela simulação, e os resultados disponíveis na literatura obtidos por Van Meel (1962). Relativamente à taxa de deposição de partículas, os resultados mostram que o impacto devido à inércia era dominante para posições angulares inferiores a 50-60°, sendo que o máximo ocorreu no ponto de estagnação a montante (zero grau no referencial utilizado). Por outro lado, a taxa de formação de depósitos devido ao mecanismo de difusão térmica era várias ordens de grandeza inferior ao impacto inercial e provocava uma distribuição de depósitos mais homogénea. Verificou-se, também, que devido à acumulação de depósitos na superfície existiu uma diminuição no gradiente de temperatura na camada limite térmica e a formação de partículas devido a difusão térmica diminuiu. Por outro lado, o aumento da rugosidade da superfície facilitava o mecanismo de formação de depósitos devido ao impacto por inércia. Os resultados obtidos com uma sonda de teste demonstraram que a estrutura e quantidade de depósitos acumulados validam o modelo.

## **1.5 PRESENTE CONTRIBUIÇÃO**

O principal objectivo da presente tese é melhorar o conhecimento na área da co-combustão de carvão com biomassa no que diz respeito à formação de depósitos. Na área da produção de energia, a co-combustão é uma solução interessante que permite uma redução efectiva do consumo de combustíveis fósseis, como o carvão. Também do ponto de vista ambiental, a co-combustão permite a utilização de recursos autóctones e a redução das emissões de CO<sub>2</sub>. Através da utilização de dois tipos de biomassa existentes em Portugal (serrim e caroço de azeitona), o presente estudo permite melhorar o conhecimento na formação de depósitos resultantes da co-combustão de carvão com biomassa, que tendem a criar uma resistência de sujamento em permutadores de calor. Os testes foram conduzidos numa fornalha semi-industrial existente no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior

Técnico. A principal contribuição deste trabalho para a literatura são os resultados obtidos para as taxas de formação de depósitos resultantes da combustão de carvão, serrim e caroço de azeitona, quer no estado puro, quer em diversas misturas (co-combustão). Especificamente, importa destacar os seguintes aspectos:

- Foram realizados estudos paramétricos para avaliar a influência na taxa de formação de depósitos de parâmetros tais como o tipo de biomassa, a fracção térmica de biomassa na co-combustão e a quantidade de cinzas presentes no combustível. Simultaneamente foram estudados os efeitos da variação destes parâmetros na potência térmica transmitida pelos gases de combustão ao ar de arrefecimento da sonda de teste, na resistência de sujamento e no coeficiente global de transmissão de calor.
- Os depósitos recolhidos pela sonda de teste foram analisados num microscópio electrónico de varrimento de forma a analisar-se a sua estrutura. Com este método, obteve-se ainda a composição química dos depósitos formados nos vários ensaios.

## **1.6 ORGANIZAÇÃO DA TESE**

A presente tese esta dividida em cinco capítulos, dos quais o presente constitui a introdução. No capítulo 2 é descrita a instalação experimental e o equipamento auxiliar utilizado no presente trabalho. O capítulo 3 apresenta as técnicas de medida utilizadas e aborda as incertezas experimentais relacionadas com os resultados obtidos. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados e, por fim, no capítulo 5 são resumidas as principais conclusões deste trabalho.

## 2. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

### 2.1 FORNALHA E EQUIPAMENTO AUXILIAR

Este trabalho foi realizado numa fornalha semi-industrial existente no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico. A instalação experimental, mostrada esquematicamente na figura 2.1, é constituída pelos seguintes principais elementos: sistema de alimentação de combustíveis e de ar, câmara de combustão, queimador, sistema de ignição e sistema de exaustão.

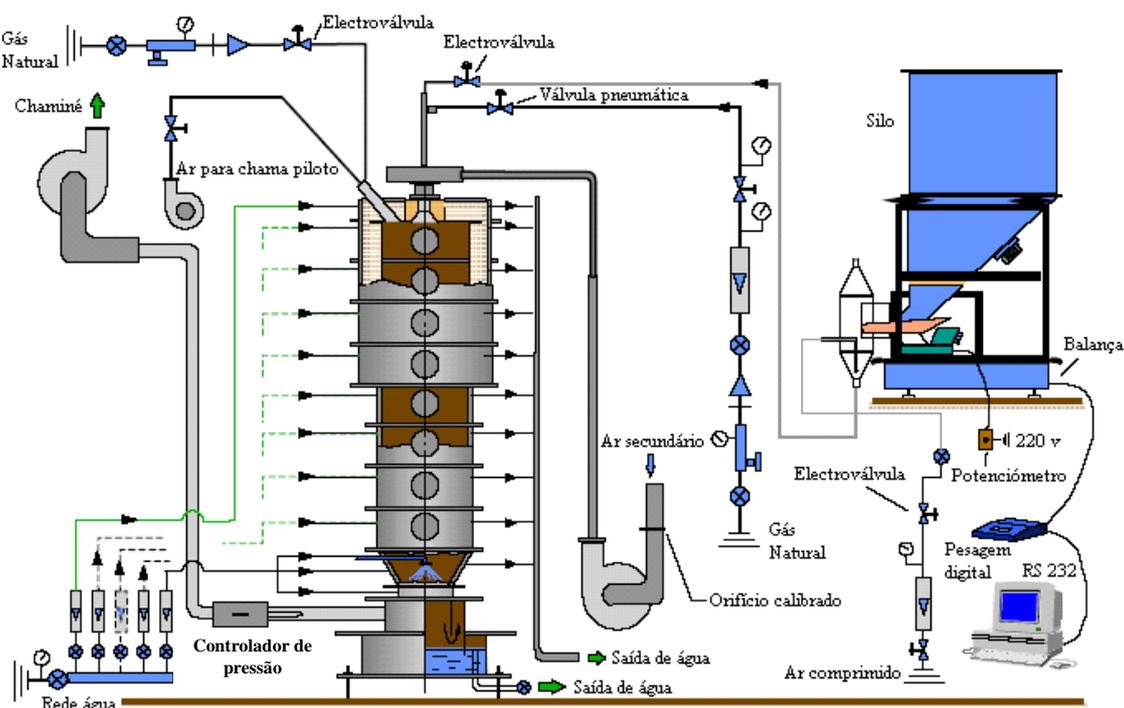


Figura 2.1 – Representação esquemática da fornalha e do equipamento auxiliar.

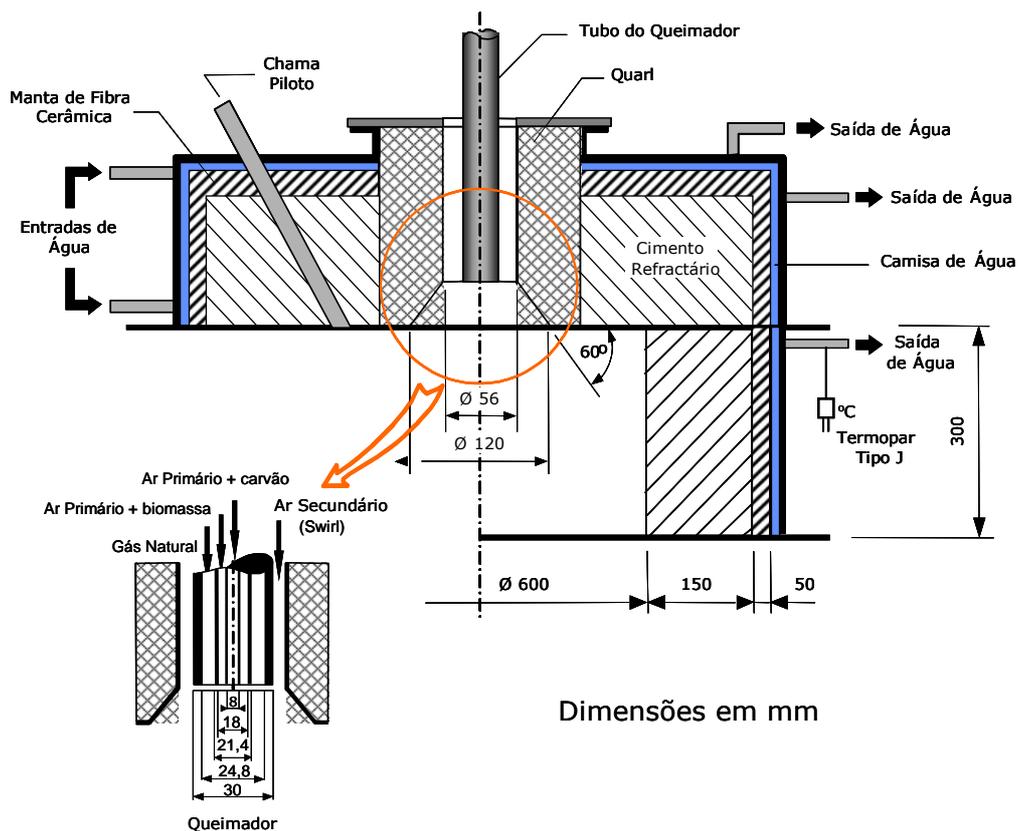
#### 2.1.1 Câmara de combustão

A câmara de combustão, de formato cilíndrico, é constituída por oito segmentos de aço refrigerados a água. O seu eixo está orientado na vertical e o queimador está colocado no topo, de forma a minimizar assimetrias no escoamento devido aos efeitos de convecção natural. Por outro lado, esta disposição torna mais fácil a remoção das cinzas resultantes do processo de combustão. Cada segmento tem um diâmetro interno de 0,6 m e uma altura de 0,3 m. O tecto da fornalha e os quatro primeiros segmentos estão revestidos internamente por um material refractário com 0,13 m de espessura, capaz de suportar temperaturas até cerca de 1500 °C. Entre o revestimento refractário e a camisa de água está colocada uma camada de fibra cerâmica com 0,05 m de espessura. Cada segmento da fornalha possui um par de janelas circulares

diametralmente opostas, cada uma com 0,215 m de diâmetro. Estas permitem visualizar o interior da câmara de combustão e, também, aceder ao interior da fornalha, possibilitando a introdução de sondas ou injectores de ar/combustível, se necessário. Os primeiros quatro segmentos da fornalha estão equipados internamente com termopares do tipo R, permitindo monitorizar a temperatura da superfície interior da câmara de combustão. Para além disso, existem também sondas que permitem determinar a pressão estática no interior da câmara de combustão. O sistema de refrigeração possui termopares do tipo J que possibilitam a monitorização das temperaturas de entrada e saída da água de arrefecimento. O caudal de água que circula em cada segmento é regulado através de uma válvula e medido com o auxílio de um rotâmetro.

### 2.1.2 Queimador

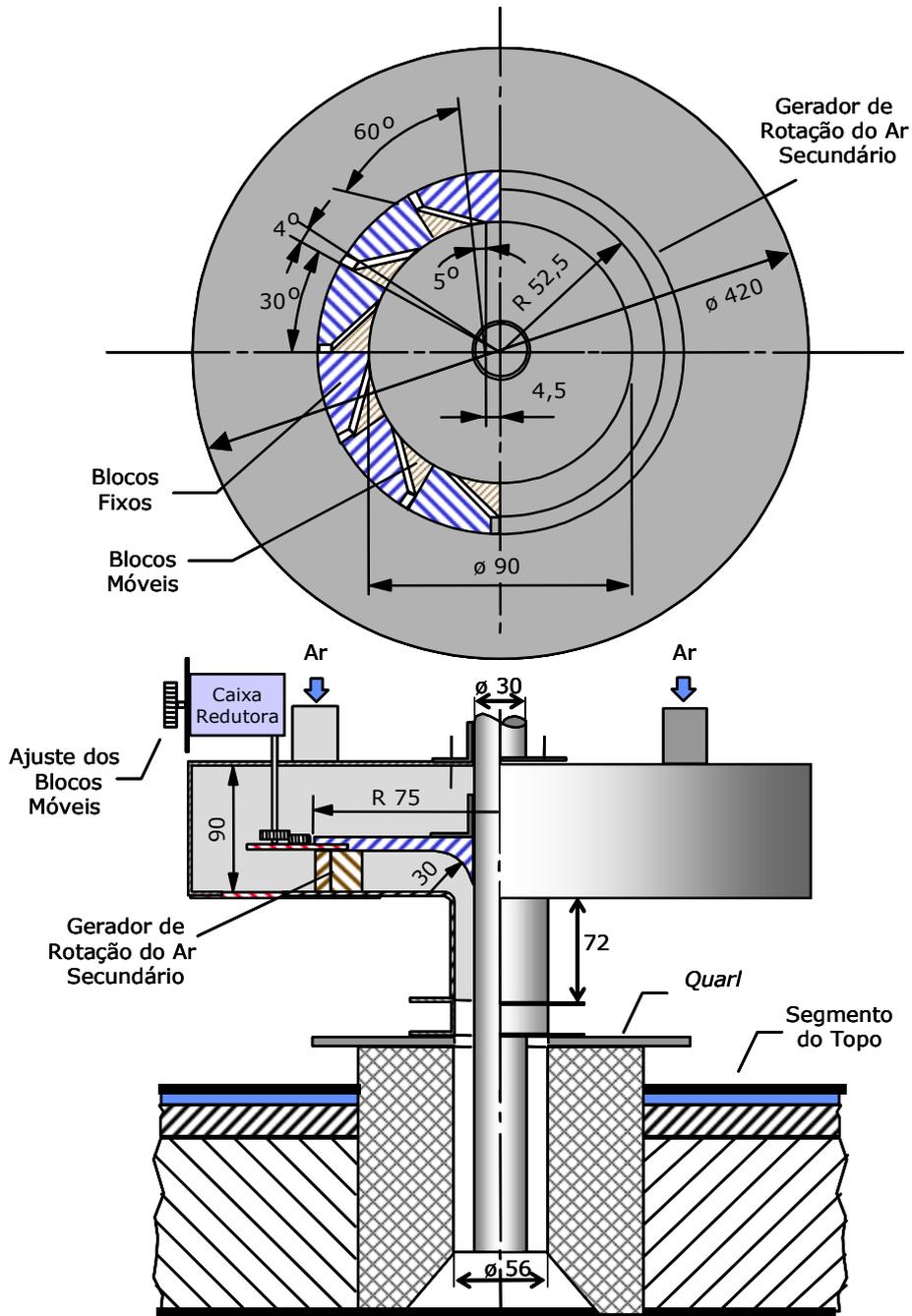
A figura 2.2 mostra esquematicamente o topo da fornalha e o queimador. O queimador utilizado é constituído por quatro tubos concêntricos. Os dois tubos centrais, construídos em aço-inox, permitem introduzir os combustíveis sólidos (carvão e biomassa) e o ar de transporte (ar primário). No terceiro tubo, também em aço-inox, introduz-se um combustível gasoso (gás natural) para assegurar uma melhor estabilidade da chama.



**Figura 2.2** – Representação esquemática do topo da fornalha e do queimador

Por fim, o tubo externo, construído em cimento refractário, é utilizado para introduzir o ar de combustão, que entra na fornalha animado de movimento de rotação. Este movimento é induzido por um gerador de rotação de blocos (*wind-box*, na literatura inglesa) colocado numa câmara a

montante do queimador (ver figura 2.3). O tubo de admissão do ar de combustão tem um diâmetro interno de 0,056 m e termina numa tubeira divergente (*quarl*, na literatura inglesa) que faz um ângulo de 60° com a horizontal. A rotação imposta ao ar de combustão e a existência da tubeira divergente melhoram a mistura do combustível e do comburente, promovendo assim a estabilização da chama.

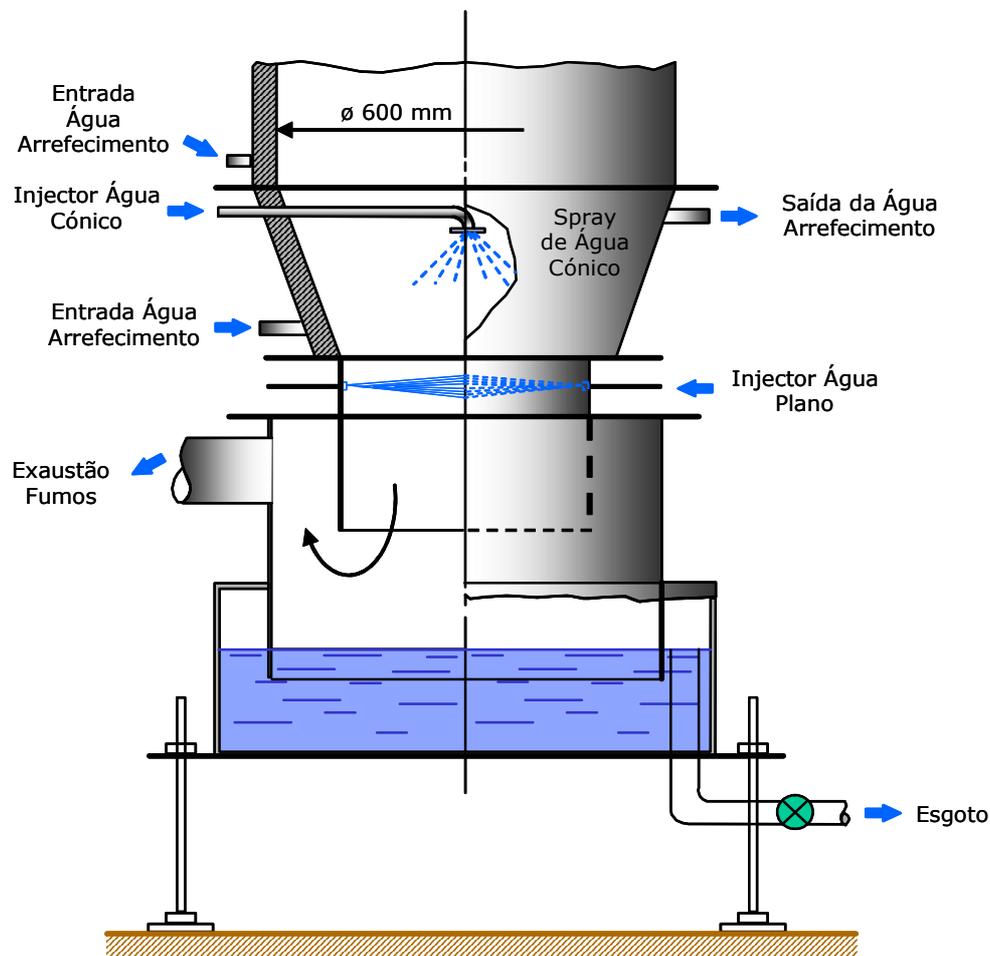


**Figura 2.3** – Representação esquemática do gerador de rotação do ar de combustão.

### 2.1.3 Sistema de limpeza e de exaustão da fornalha

A figura 2.4 mostra esquematicamente o sistema de limpeza e exaustão da fornalha. Este sistema está colocado após o último segmento da fornalha (ver figura 2.1). É constituído por uma conduta

convergente onde está montado um chuveiro central, seguido de uma pequena conduta de secção constante, onde estão colocados dois jactos planos de água, criando assim uma “cortina de água” (ver figura 2.4). Este sistema permite arrefecer os gases de combustão e remover grande parte das partículas. Como a exaustão dos gases de combustão é feita tangencialmente à fornalha, as partículas sólidas de maiores dimensões são projectadas para as paredes laterais do separador existente. Estas partículas são depois arrastadas pela água proveniente do chuveiro e da cortina, sendo recolhidas numa tina a jusante. A tina está cheia de água e o seu nível é mantido constante de forma a evitar perturbações no escoamento no interior da câmara de combustão. A conduta de exaustão que liga o separador à chaminé está equipada com uma abertura variável que permite regular a pressão no interior da câmara de combustão.



**Figura 2.4** – Representação esquemática do sistema de limpeza e de exaustão da fornalha.

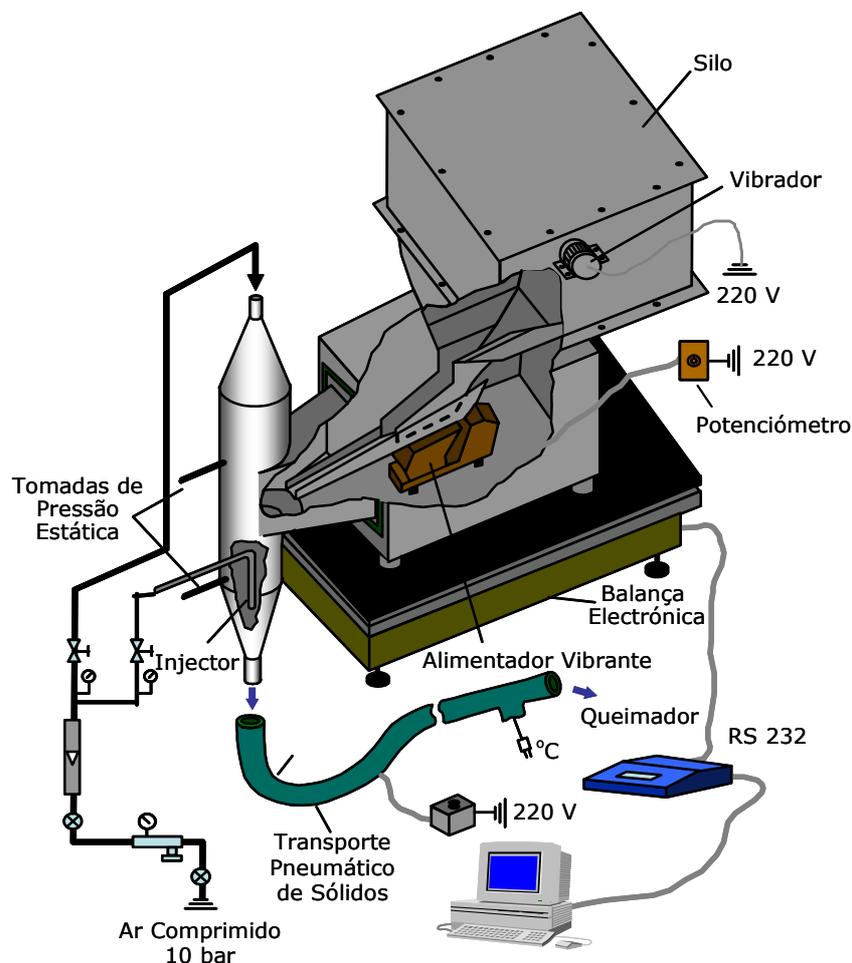
### 2.1.4 Sistema de ignição

O sistema de ignição é constituído por um pequeno queimador situado no topo da fornalha que é alimentado a gás natural (ver figura 2.2). O ar de combustão para este sistema é fornecido por um ventilador independente e a ignição é efectuada através de uma descarga eléctrica de alta

voltagem. A chama piloto permite estabelecer a chama principal, sendo aquele queimador auxiliar desligado após o estabelecimento da chama principal.

### 2.1.5 Sistema de alimentação de combustíveis sólidos

A alimentação dos combustíveis sólidos é efectuada através da utilização de dois sistemas iguais. A figura 2.5 mostra esquematicamente um desses sistemas.



**Figura 2.5** – Representação esquemática de um dos sistemas de alimentação de combustíveis sólidos.

O carvão e a biomassa encontram-se armazenados em dois silos, cada com uma capacidade de  $0,5 \text{ m}^3$ , sendo o seu transporte até ao queimador feito utilizando ar comprimido. Acoplado a cada silo existe uma balança e um alimentador vibratório electromagnético, equipado com uma pá com  $0,30 \text{ m}$  de comprimento. Cada pá está ligada a um pequeno motor eléctrico, que permite induzir uma ligeira vibração no silo, suficiente para provocar a queda dos combustíveis por gravidade até ao injetor do ar de transporte. O caudal de combustível sólido é assim determinado medindo a perda de massa do material contido no silo durante um intervalo de tempo específico, sendo o controlo da vibração da pá assegurado através da utilização de um potenciômetro. Posteriormente, os combustíveis sólidos são alimentados a um tubo vertical com um diâmetro de

0,13 m, sendo arrastados pelo ar comprimido até ao queimador, situado no topo da fornalha. De referir que as balanças possuem um limite de 300 kg e uma precisão de 1 grama.

### **2.1.6 Sistema de alimentação de ar**

O ar de transporte é fornecido por um compressor (10 bar) e o seu caudal é regulado através de uma válvula de corte e medido com o auxílio de um rotâmetro devidamente calibrado. O ar de combustão (ar secundário) é alimentado com o auxílio de um ventilador, accionado por um motor eléctrico, de velocidade variável, que permite alterar o caudal de ar. Este caudal de ar é medido com o auxílio de um orifício calibrado, situado na conduta de aspiração.

Antes de entrar no queimador, o ar de combustão passa no gerador de rotação onde é alimentado através de quatro entradas dispostas radialmente que melhoram a simetria do escoamento. Em cada uma dessas entradas é medida a temperatura do ar com o auxílio de termopares. O gerador de rotação permite variar a rotação do ar através da posição dos blocos móveis (ver figura 2.3), movimentados por um sistema de parafuso. Este mecanismo permite variar a quantidade de movimento tangencial do ar à entrada do queimador.

### **2.1.7 Sistema de alimentação de gás natural**

A alimentação de gás natural para o queimador principal e para o sistema de ignição é feita de forma independente, através da ligação à rede de gás natural existente no Instituto Superior Técnico em dois pontos diferentes do laboratório. O gás natural é fornecido pela empresa LisboaGás a uma pressão de 22 mbar. Para medir o caudal de gás é utilizado um rotâmetro digital, regulado através de uma válvula de regulação fina. A instalação existente permite o uso de caudais de gás natural até 40 m<sup>3</sup>/h.

## **2.2 OPERAÇÃO E SEGURANÇA DA FORNALHA**

Antes de se ligar a fornalha é ligado o sistema de exaustão da fornalha e o ventilador do ar secundário para se realizar uma purga da câmara de combustão com ar, aproximadamente durante 10 minutos. Deste modo, evita-se a eventual deflagração de uma mistura reactiva que possa existir no interior da fornalha, resultante da sua anterior utilização.

De seguida, são ligados os circuitos de água da fornalha responsáveis pelo arrefecimento das paredes e os chuveiros de lavagem dos gases de exaustão; liga-se também a instrumentação do painel de controlo da fornalha que permite monitorizar a temperatura e pressão dos segmentos da câmara de combustão.

Para proceder à ignição da chama principal da fornalha, estabelece-se primeiro uma chama piloto através de um comando próprio situado no topo da fornalha. Depois de estabelecer a chama piloto, inicia-se a injeção de gás natural e do ar de combustão através do queimador principal.

De seguida, aguarda-se pelo estabelecimento de uma chama estável e, depois, desliga-se a chama piloto. Com a chama principal estabelecida aguarda-se até que se atinjam condições estacionárias no refractário das paredes da fornalha. Este processo de aquecimento demora cerca

de 5 horas, altura em que se atinge o valor máximo de temperatura para a carga térmica imposta, isto é, temperaturas máximas de cerca de 950 °C nos segmentos que possuem refractário (ver fig. 2.1).

Após o estabelecimento de condições estacionárias regula-se a alimentação de gás natural, combustíveis sólidos e ar impondo os seus valores para as condições de ensaio pretendidas. Aguarda-se depois que se atinjam novas condições estacionárias, após o que se inicia o processo de aquisição de dados.

Durante os ensaios o interior da fornalha é mantido à pressão atmosférica para assegurar que não haja contaminação dos resultados pelo ar exterior. A pressão é controlada através da abertura colocado na conduta de exaustão da fornalha, referida na secção 2.1.3.

A fornalha está munida de sistemas que contribuem para que a sua utilização seja feita em segurança. Numa das janelas do primeiro segmento existe uma célula fotoelétrica colocada no alinhamento da saída do queimador. Em caso de extinção de chama, aquela célula envia um sinal a uma válvula electro-pneumática, que corta a alimentação de gás natural à fornalha. As condutas que fornecem o gás natural ao queimador principal e ao queimador que acciona a chama piloto possuem ambas válvulas anti-retorno.

Na conduta de exaustão da fornalha existe um sensor de caudal que, em caso de paragem do ventilador responsável pela exaustão do laboratório, acciona um alarme sonoro. Na conduta de alimentação da água de refrigeração encontra-se instalado um sensor de pressão que acciona um alarme sonoro no caso da pressão relativa da água baixar para valores inferiores a 2 bar.

## 3. TÉCNICAS DE MEDIDA E INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

### 3.1 SONDA PARA RECOLHA DE DEPÓSITOS

#### 3.1.1 Projecto da sonda

No presente trabalho projectou-se e construiu-se uma sonda para a recolha de depósitos. A sonda foi projectada com base nas condições de funcionamento da central termoelétrica a biomassa existente em Mortágua, devido não só à facilidade de obtenção de dados técnicos sobre as condições de queima na caldeira da central, mas também devido ao facto de, à data do início deste trabalho, a central de Mortágua ser das poucas centrais termoelétricas a biomassa a operar em Portugal.

Para o cálculo do diâmetro exterior da sonda foi necessário avaliar as condições de operação na central de Mortágua e na fornalha semi-industrial do Instituto Superior Técnico. Na impossibilidade de se manter simultaneamente os números de Reynolds e o número de Stokes semelhantes em ambas as instalações, optou-se por recorrer a este último já que a formação de depósitos numa central térmica convencional é dominada fundamentalmente pelo impacto devido à inércia, que é função do número de Stokes (ver secção 1.3.1).

Este procedimento garante que a distribuição do tamanho das cinzas volantes que colidem com a sonda utilizada na fornalha semi-industrial do Instituto Superior Técnico é a mesma que a distribuição do tamanho das partículas que colidem com os sobreaquecedores existentes na caldeira da central de Mortágua. No presente estudo considerou-se que as cinzas resultantes da combustão na fornalha semi-industrial do Instituto Superior Técnico terão uma estrutura física semelhante às de uma central térmica convencional, em particular da central de Mortágua. A tabela 3.1 resume as condições de operação de ambos os sistemas e o valor dos parâmetros calculados para o projecto da sonda.

Como se pode constatar na tabela 3.1, o número de Reynolds da sonda utilizada no presente trabalho é cerca de 9 vezes inferior à de um tubo situado na zona dos sobreaquecedores da central de Mortágua. Para o cálculo dos coeficientes de convecção dos gases de combustão, foi utilizada a correlação de Zhukauskas (1972), tendo-se obtido o valor de  $35,3 \text{ Wm}^2/\text{K}$  para a central de Mortágua e  $32,9 \text{ Wm}^2/\text{K}$  para a fornalha semi-industrial do Instituto Superior Técnico. Desta forma, garantiu-se também que a transmissão de calor por convecção no escoamento gasoso apresentava coeficientes semelhantes. De notar que, no presente estudo, foi utilizado ar e não água no processo de arrefecimento da sonda já que a utilização de água poderia implicar a existência de mudança de fase.

Parâmetro	Central de Mortágua	Fornalha semi-industrial do Instituto Superior Técnico
<b>Geometria</b>		
Diâmetro dos tubos, $D_c$ (mm)	33,7	<b>10,7</b>
Espessura (mm)	4	2
<b>Gases de combustão</b>		
Temperatura média dos gases, $T_g$ (°C)	735,5	637,0
Velocidade média dos gases, $U_g$ (m/s)	5	1,5
Número Reynolds, $Re$	1351,2	152,8
Número Stokes, $Stk$	<b><math>7,8 \times 10^{-2}</math></b>	<b><math>7,8 \times 10^{-2}</math></b>
Número Nusselt, $Nu$	17,59	5,61

**Tabela 3.1** – Dados de operação da central de Mortágua (relativo à zona dos sobreaquecedores) e da fornalha semi-industrial existente no I.S.T. (a 1,65 m a jusante do queimador).

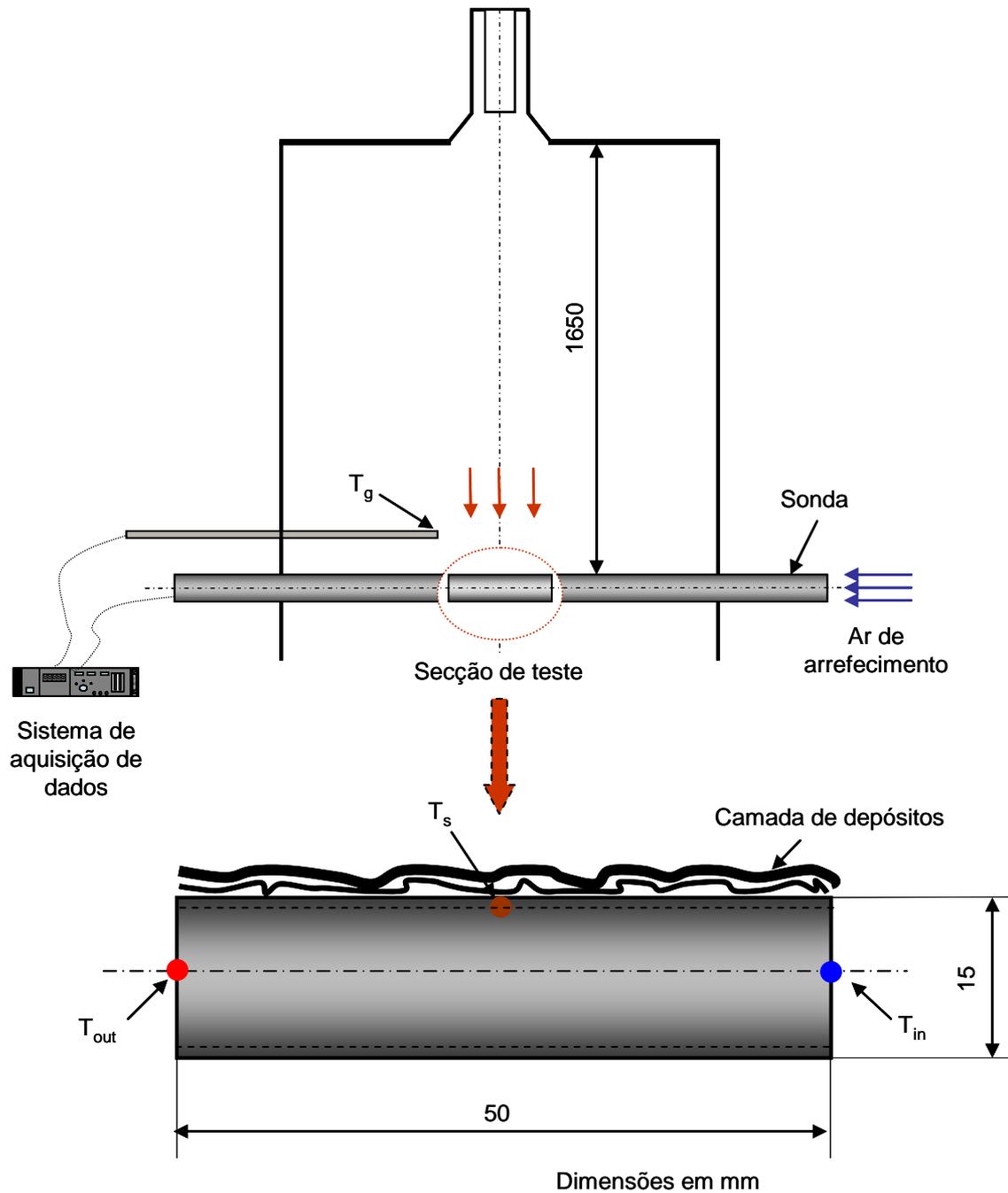
Fonte: Central de Mortágua.

A figura 3.1 representa esquematicamente a sonda utilizada, apresentando-se em detalhe a secção de teste utilizada para a recolha de depósitos. A sonda foi colocada em escoamento cruzado com os gases de combustão, numa janela existente no sexto segmento da fornalha, 1,65 m a jusante do queimador (ver figura 2.1). Para a medição das temperaturas na sonda e nos gases de combustão foram utilizados termopares do tipo K (Cr/Ni) – ver figura 3.1. Os termopares foram ligados a um sistema de aquisição de dados, através de uma interface RS-232 e os valores médios das temperaturas registados num computador em intervalos de tempo de 5 s. Os termopares, mostrados na figura 3.1, foram utilizados para obter as seguintes medidas:

- Temperatura média da superfície da sonda ( $T_s$ );
- Temperatura média de entrada do ar de arrefecimento ( $T_{in}$ );
- Temperatura média de saída do ar de arrefecimento ( $T_{out}$ ).
- Temperatura média dos gases de exaustão ( $T_g$ )

Devido a limitações de ordem física, para se conseguir colocar os termopares no interior da sonda de forma adequada, foi necessário utilizar uma sonda com um diâmetro ligeiramente superior ao calculado. A sonda utilizada, com 15 mm de diâmetro e cerca de 1 m de comprimento, possui uma secção de teste na zona central com um comprimento de 50 mm (ver figura 3.1). Esta secção de teste tem a geometria de um cilindro removível permitindo, após cada ensaio, fazer a recolha dos depósitos que se acumulam na sua superfície. A sua localização no centro da sonda garante uma

temperatura mais uniforme nesta área, dado que os gradientes de temperatura nesta região são menos intensos devido ao maior afastamento das paredes da fornalha.



**Figura 3.1** – Representação esquemática da sonda utilizada no presente trabalho e sua localização na fornalha.

Durante o tempo de exposição da sonda, o caudal de ar para o arrefecimento era mantido constante e o ensaio só se iniciava após o arrefecimento atingir um regime estacionário. Desta forma pode-se considerar que, na área de teste, a taxa de transmissão de calor fornecido pelos gases de combustão é igual à taxa de calor cedida ao ar de arrefecimento da sonda.

A secção de teste da sonda era pesada antes e depois de cada ensaio, determinando-se assim a massa de depósitos que se formavam durante o tempo de exposição da sonda. Para isso a sonda era inicialmente arrefecida ao ar e posteriormente a secção de teste da sonda era retirada e colocada numa caixa de Petri. Depois de seca numa estufa a uma temperatura superior a 100 °C procedia-se à pesagem da secção de teste da sonda. Para fazer esta medição da massa de depósitos foi utilizada uma balança digital com uma precisão de 0,001 grama

### 3.1.2 Incerteza dos resultados

A maior fonte de incerteza no cálculo da taxa de formação de depósitos está relacionada com os depósitos que se podem eventualmente soltar no momento em que a sonda e a secção de teste são retiradas da fornalha. No entanto, esta fonte de incerteza pode-se considerar sistemática, já que a operação é cuidadosamente efectuada e sempre da mesma forma.

A repetibilidade dos resultados fornece de alguma forma uma indicação acerca da incerteza experimental. A tabela 3.2 apresenta a repetibilidade obtida para todas as condições de operação da fornalha estudadas.

Tipo de chama	Fracção térmica de biomassa na mistura (%)					
	0	10	20	30	50	100
Carvão + serrim	±12%	±8%	±14%	±20%	±13%	±16%
Carvão + caroço de azeitona		±10%	±15%	±15%	±17%	±25%

Tabela 3.2 – Repetibilidade das medidas obtidas para as condições de operação da fornalha.

### 3.1.3 Cálculo experimental da resistência de sujamento

#### Potência térmica

Assumindo condições estacionárias e que o fluxo de calor ocorre apenas radialmente, a potência térmica transmitida à sonda na secção de teste é dada por:

$$Q = \dot{m}_{ar} c_{p,ar} (T_{out} - T_{in}) = UA_o (T_g - T_{ar}) \quad (1.8)$$

onde  $U$  representa o coeficiente global de transmissão de calor do sistema. Desprezando a resistência de sujamento que possa existir no escoamento dentro do tubo, o coeficiente global de transmissão de calor pode ser calculado através da seguinte expressão (Incropera, 2001):

$$\frac{1}{UA_o} = \frac{1}{h_i A_i} + \frac{\ln(D_o / D_i)}{2 \pi k_{aco} L} + \frac{1}{h_o A_o} + \frac{R_f}{A_o} \quad (1.9)$$

### Coeficientes de convecção

Num cilindro sujeito a um escoamento cruzado, o coeficiente de convecção médio dos gases de combustão pode ser estimado recorrendo à correlação de Zhukauskas (1972). Para as condições de presente do trabalho (ver tabela 3.1), a correlação assume a seguinte forma:

$$Nu_D = \frac{h_o D_o}{k_g} = 0,51 Re_D^{0,5} \times Pr^{0,37} \left( \frac{Pr_\infty}{Pr_s} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.10)$$

Relativamente ao escoamento interno, o coeficiente de convecção médio do ar de arrefecimento pode ser calculado através da seguinte equação (Incropera, 2001):

$$\frac{T_s - T_{out}}{T_s - T_{in}} = \exp\left(-\frac{P L}{\dot{m}_{ar} c_{p,ar}} h_i\right) \quad (1.11)$$

Assume-se que a temperatura superficial é uniforme na zona de teste e que o escoamento interno de ar se encontra completamente desenvolvido quer hidrodinâmica quer termicamente.

## 3.2 ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NOS DEPÓSITOS

### 3.2.1 Sistema de medição

Posteriormente os depósitos recolhidos na secção de teste da sonda foram analisados utilizando um microscópio electrónico de varrimento (MEV ou SEM, na literatura inglesa), marca JEOL, modelo JSM - 7001F (ver figura 3.2).



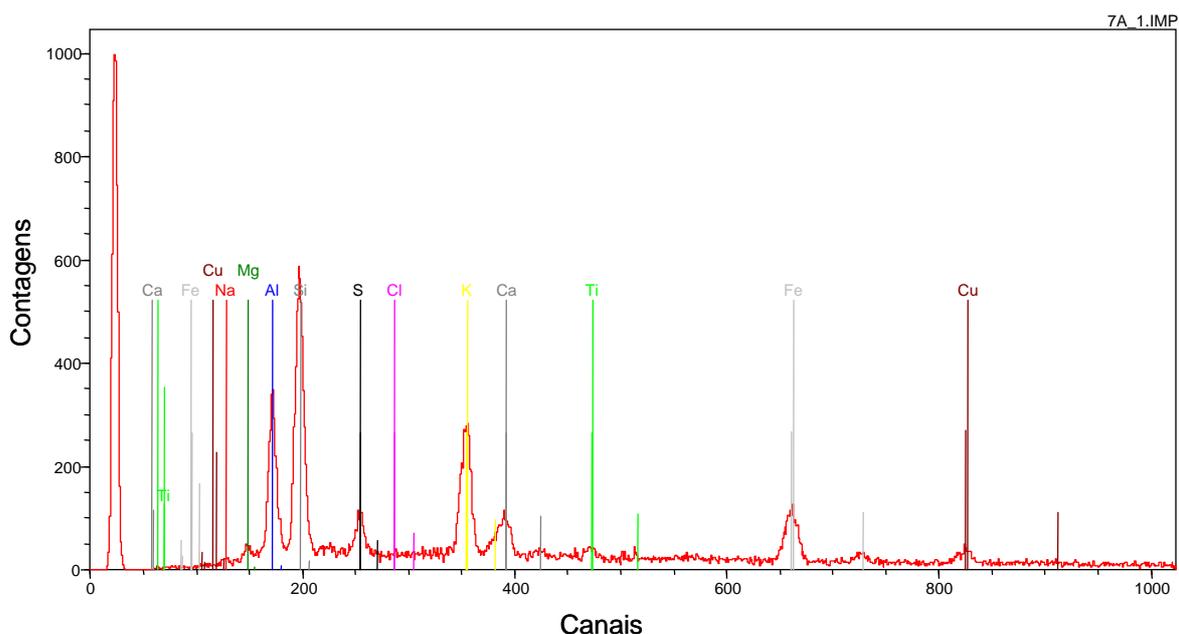
**Figura 3.2** – Microscópio electrónico de varrimento e equipamento auxiliar.

O microscópio permite obter imagens tridimensionais de uma área seleccionada da amostra através da irradiação da amostra por um feixe de electrões. O microscópio electrónico está equipado com um espectrómetro de dispersão de energia de raios-X (EDS). A análise química

associada à microscopia electrónica de varrimento é feita pela medida da distribuição de energia e intensidade dos sinais de raios-X, gerados pela acção do feixe electrónico incidente sobre a amostra. Desta forma é possível caracterizar a composição elementar do volume da amostra com uma resolução cujo diâmetro mínimo é de, aproximadamente, 1  $\mu\text{m}$ . Silva *et. al.* (1994) descrevem o funcionamento geral de um microscópio electrónico de varrimento assim como o funcionamento do sistema EDS.

A especificidade e invariância dos espectros de raios-X com o estado físico e químico da matéria estão na origem da aplicação da espectroscopia de raios-X à análise química elementar. A determinação da análise quantitativa é feita por comparação da intensidade das riscas espectrais características de uma amostra com a intensidade das mesmas riscas, obtidas nas mesmas condições instrumentais, mas em amostras de elementos puros (ou de composição bem conhecida)

A título de exemplo, na figura 3.3 pode-se observar a banda espectral obtida na análise EDS dos depósitos provenientes da co-combustão de carvão com caroço de azeitona (30% em fracção térmica).



**Figura 3.3** – Espectro de banda típico obtido para depósitos provenientes da co-combustão de carvão com caroço de azeitona (30% de fracção térmica).

### 3.2.2 Incerteza dos resultados

A análise química elementar de materiais, com base na caracterização do espectro de emissão de raios-X, é uma das técnicas não destrutivas mais utilizadas em microanálise. Tal facto prende-se com a sua compatibilidade com os modelos habituais de observação em microscopia electrónica, para além da elevada sensibilidade, resolução e rapidez com que são obtidos.

A resolução destes espectrógrafos, tipicamente da ordem de 150 eV para a risca do Manganês (Mn), depende da energia do fotão incidente e degrada-se apreciavelmente (em valor relativo) para as baixas energias. Daí que, por vezes, se torne difícil a identificação de elementos presentes na amostra, quando as riscas características estão muito próximas.

Na tabela 3.3 pode-se verificar o grau de incerteza associado às concentrações de elementos obtidos através da análise EDS e calculada através de um software próprio que faz a aquisição e tratamento dos dados. De realçar que o equipamento apenas permite detectar elementos químicos cuja composição mássica elementar na amostra seja superior a 0,5%.

Tipo de chama	Fracção térmica de biomassa na mistura (%)				
	0	10	20	30	50
Carvão + serrim	±3,20%	±3,75%	±2,71%	±3,08%	±3,20%
Carvão + caroço de azeitona		±3,20%	±2,06%	±4,12%	±2,06%

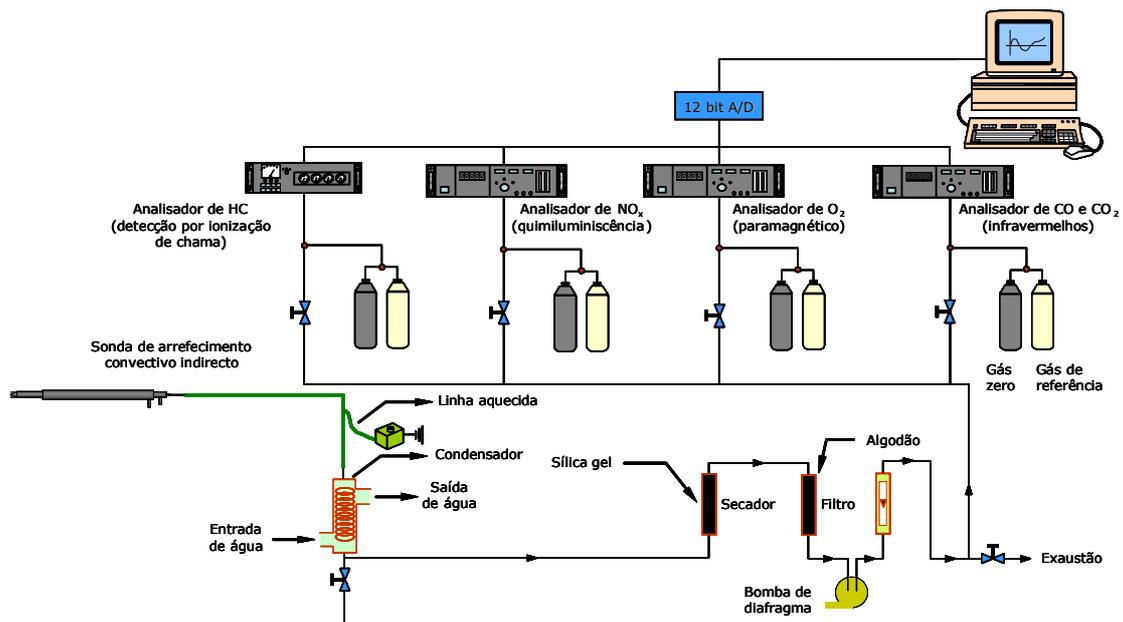
**Tabela 3.3** – Incerteza obtida para a análise elementar dos depósitos.

### 3.3 ESPÉCIES QUÍMICAS PRESENTES NOS GASES DE COMBUSTÃO

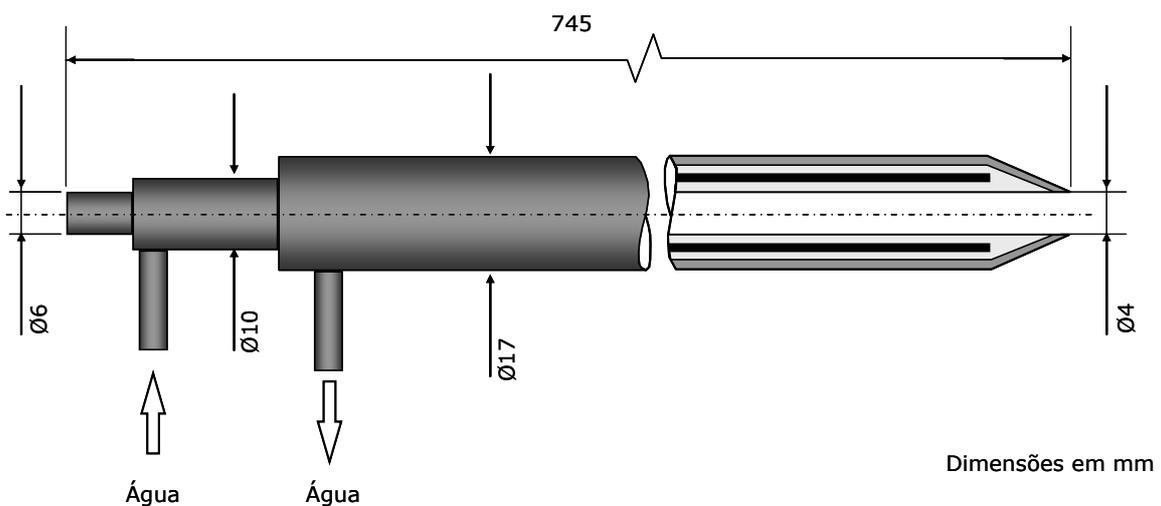
#### 3.3.1 Sistema de medição

O sistema de amostragem utilizado para medir as espécies químicas gasosas no decurso dos ensaios era constituído pelos seguintes componentes: uma sonda em aço-inox, um condensador, um secador, um filtro de partículas, uma bomba de diafragma e um rotâmetro, tal como se mostra esquematicamente na figura 3.4. Todas as linhas do sistema de amostragem são fabricadas com um material quimicamente inerte, o PTFE (vulgo, teflon), evitando assim alterações da amostra durante o processo de análise. A recolha de espécies químicas para medição das concentrações de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e HC (hidrocarbonetos não queimados) foi realizada com o auxílio de uma sonda em aço-inox com arrefecimento do tipo convectivo indirecto a água (figura 3.5). Durante os ensaios, a sonda encontrava-se permanentemente colocada numa das janelas do último segmento da fornalha. A recolha dos gases efectuava-se por sucção através do tubo central da sonda, que possui um diâmetro interno de 4 mm. As dimensões desta sonda, utilizada já em trabalhos anteriores (ver, por exemplo, Casaca, 2008) resultam de um compromisso entre a minimização das perturbações introduzidas no escoamento e a capacidade de assegurar um arrefecimento rápido, congelando as reacções químicas.

A linha que ligava a extremidade da sonda ao condensador (ver figura 3.4) era aquecida por intermédio de uma resistência eléctrica que mantinha a temperatura da amostra acima dos 110 °C. Desta forma, evitava-se a condensação do vapor de água existente na amostra, minimizando o risco de dissolução de certas espécies químicas na água (por exemplo, HC, CO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>). A água presente na amostra era extraída pelo condensador e, posteriormente, eventuais vestígios, eram retirados pelo secador. A existência de um filtro permitia também retirar as partículas sólidas presentes na amostra. No final obtinha-se uma amostra limpa de partículas e sem humidade, que era depois enviada para os analisadores de gases. Para a medição de cada gás foi utilizado um analisador diferente, cujas características são apresentadas na tabela 3.4.



**Figura 3.4** – Representação esquemática do sistema de recolha e análise dos gases de exaustão da fornalha.



**Figura 3.5** – Representação esquemática da sonda de amostragem dos gases de exaustão da fornalha.

Os analisadores forneciam sinais eléctricos analógicos a um conversor A/D que, depois de convertidos, eram transmitidos a um computador pessoal que calculava os valores médios das concentrações das espécies químicas.

Gás	Método	Gamas	Analisador
O <sub>2</sub>	Paramagnetismo	0-25%	Horiba, Modelo CMA-331 A
CO <sub>2</sub>	Não-dispersivo de infra-vermelhos	0-50 %	Horiba, Modelo CMA-331 A
CO	Não-dispersivo de infra-vermelhos	0-500/1000 ppm	Horiba, Modelo CMA-331 A
NO <sub>x</sub>	Quimiluminescência	0-500 ppm	Horiba, Modelo CMA-331 A
HC	Detecção por ionização da chama	0-10/100 ppm	Amluk, Modelo FID E 2020

**Tabela 3.4** – Características dos analisadores utilizados para a análise da composição química dos gases de exaustão.

Os analisadores eram calibrados no início de cada sessão experimental de acordo com os procedimentos descritos por Godoy (1982). As misturas padrão utilizadas para esse efeito são apresentadas na tabela 3.5.

Gás	Concentração
O <sub>2</sub>	0; 10,1; 20,9%
CO <sub>2</sub>	0; 12,3%
CO	0; 100 ppm
NO <sub>x</sub>	0; 150 ppm
HC	0; 80 ppm (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )

**Tabela 3.5** – Misturas padrão utilizadas na calibração dos analisadores.

### 3.3.2 Incerteza dos resultados

Como as medidas de espécies químicas foram efectuadas apenas na exaustão da fornalha, os erros associados às perturbações aerodinâmicas causadas pela presença da sonda são

desprezáveis (Heitor e Moreira, 1993). Ribeirete (2006) efectuou atravessamentos radiais na exaustão da presente fornalha, tendo verificado que as concentrações das espécies químicas eram uniformes nessa região da fornalha.

Nas sondas de amostragem como a utilizada, o congelamento das reacções químicas na amostra imediatamente a jusante do orifício de aspiração é um requisito fundamental para a obtenção de medidas fiáveis. Na sonda utilizada neste trabalho o arrefecimento é proporcionado pelo contacto da amostra com a própria sonda. Verificou-se que os resultados obtidos eram independentes do caudal de água de arrefecimento utilizado, o que indica que as taxas de arrefecimento da amostra foram adequadas. Desta forma, o congelamento das reacções foi eficaz. A temperatura máxima medida na exaustão da fornalha não excedeu os 500 °C e, como tal, o arrefecimento rápido da amostra nesta zona é aqui um aspecto secundário, dado que as reacções químicas que eventualmente ainda prevaleçam possuirão taxas de reacção extremamente lentas. De forma a evitar a dissolução de algumas espécies químicas na água foi utilizada uma linha aquecida entre a sonda e o condensador, como já referido anteriormente.

A incerteza experimental global associada às presentes medidas é de difícil quantificação devido à complexidade dos fenómenos presentes. No entanto, a repetibilidade das medidas é um bom indicador da incerteza experimental obtida. A tabela 3.6 apresenta os valores obtidos para a repetibilidade dos resultados nos ensaios efectuados.

Tipo de chama	Medidas na exaustão				
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	NO <sub>x</sub>	HC
<b>Carvão</b>	±3%	±3%	±16%	±6%	±5%
<b>Carvão + serrim</b>	±3%	±1%	±10%	±12%	±10%
<b>Carvão + caroço de azeitona</b>	±3%	±2%	±17%	±11%	±10%

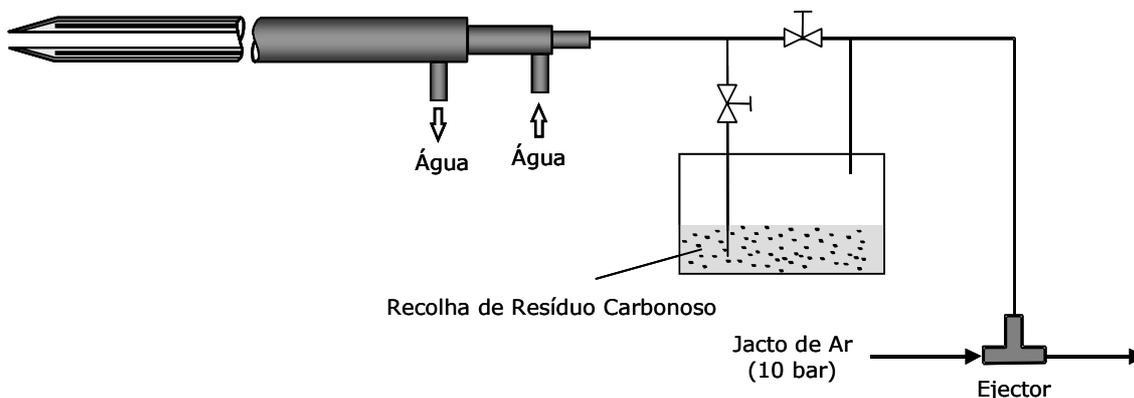
**Tabela 3.6** – Repetibilidade das medidas das concentrações das espécies químicas.

## 3.4 RESÍDUO CARBONOSO OXIDADO

### 3.4.1 Sistema de medição

As amostras do resíduo carbonoso foram recolhidas na exaustão da fornalha. Na figura 3.6 pode-se observar um esquema do sistema de recolha composto por uma sonda, um recipiente de vidro e um ejector. Quando o ar comprimido proveniente de um compressor (10 bar) passa pelo ejector, provoca uma depressão no interior do recipiente de vidro, devidamente selado. Como o recipiente está ligado à sonda, esta diferença de pressão provoca a sucção dos gases de combustão. A

amostra é depois mergulhada em água, na qual ficavam retidas as partículas, enquanto os restantes gases eram expelidos através do ejetor. A recolha de partículas para cada condição durava cerca de 1 hora, dependendo das condições de operação da fornalha. A sonda utilizada possuía um arrefecimento convectivo indirecto, assegurando um congelamento eficaz das reacções químicas que pudessem ainda ocorrer.



**Figura 3.6** – Representação esquemática do sistema de recolha do resíduo carbonoso.

Após a recolha das amostras de resíduo carbonoso oxidado, estas eram secas numa estufa a 110 °C e enviadas para análise no Laboratório de Caracterização de Combustíveis do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. A percentagem de resíduo carbonoso oxidado foi obtida através da seguinte equação (Ismail, 1989):

$$\text{Resíduo Carbonoso Oxidado} [\%] = \frac{1 - W_k/W_x}{1 - W_k} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.4.2 Incerteza dos resultados

As principais fontes de erro associadas ao cálculo da percentagem de resíduo oxidado recorrendo a utilização de cinzas como traçador (referência) estão relacionadas com a volatilidade das cinzas, quando sujeitas a elevadas taxas de aquecimento, e também à sua solubilidade em água (Costa, 1992). Para a combustão de carvão pulverizado numa fornalha semelhante à utilizada no presente trabalho, Ismail (1989) estimou que as incertezas no cálculo da percentagem de resíduo carbonoso oxidado eram desprezáveis (cerca de 0,5%).

## 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

O gás natural utilizado no presente trabalho foi fornecido pela empresa Lisboagás, a qual disponibilizou também as propriedades do combustível.

O carvão utilizado neste estudo foi do tipo betuminoso, proveniente do Reino Unido. Em relação à biomassa esta foi recolhida e preparada para a queima pelo Centro de Biomassa para a Energia, sendo que o caroço de azeitona é um resíduo da indústria alimentar e o serrim tem origem na

indústria de transformação da madeira. Na figura 3.7 podem-se observar os combustíveis sólidos utilizados no presente estudo, tal como foram alimentados à fornalha.



**Figura 3.7** – Combustíveis sólidos utilizados: carvão, serrim e caroço de azeitona (da esquerda para a direita).

As análises imediatas e elementares dos combustíveis sólidos estudados foram determinadas no Laboratório de Caracterização de Combustíveis do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, de acordo com as normas em vigor. No caso do carvão, as análises imediata e elementar foram efectuadas de acordo com as normas ASTM-D-3172 e ASTM-D-3176, respectivamente. O poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) foram calculados pelo método descrito na norma ASTM-D-5865 e o teor de cinzas no resíduo carbonoso oxidado foi determinado de acordo com o método descrito na norma ASTM-D-3174.

No caso da biomassa, as análises imediatas e elementares foram efectuadas de acordo com a norma ASTM-E-870, enquanto o PCS e o PCI foram calculados de acordo com a norma CEN/TS 14918, sendo a CEN/TS 14775 a seguida para a determinação do teor de cinzas no resíduo carbonoso oxidado.

A determinação da distribuição do tamanho das partículas dos combustíveis sólidos foi determinada com o auxílio de um equipamento denominado “*Malvern Particle Size Analyser 2600*”. Este equipamento de medida recorre a uma técnica óptica baseada na difracção de Fraunhofer de um raio de luz monocromática paralelo por partículas em movimento. Uma descrição detalhada desta técnica pode ser encontrada em Melo (1999).

A precisão dos resultados obtidos por esta técnica depende fundamentalmente do correcto manuseamento do instrumento por parte do utilizador. Antes de cada sessão experimental, o sistema foi testado através do retículo de calibração com uma função de Rosin-Rammler conhecida, verificado o alinhamento entre o laser e o receptor e medido o ruído. Os resultados obtidos encontravam-se dentro das especificações do fabricante.

## **4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

### **4.1 INTRODUÇÃO**

Neste capítulo é descrito o trabalho experimental realizado para estudar o processo de co-combustão de carvão com dois tipos de biomassa. O trabalho foi realizado na fornalha semi-industrial existente no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico. Este equipamento, bem como os seus sistemas auxiliares, encontram-se descritos no capítulo 2, enquanto as técnicas de medição utilizadas estão descritas no capítulo 3. No capítulo 1 são apresentados fundamentos teóricos e discutidos estudos antecedentes relevantes para o presente trabalho.

Inicialmente foram efectuados estudos paramétricos para avaliar o impacto do tipo de combustível sólido e da sua percentagem na mistura, definida em termos da carga térmica total, na formação de depósitos e na transmissão de calor. Posteriormente, utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento para determinar a constituição elementar dos depósitos formados.

### **4.2 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS**

Nos testes paramétricos foi utilizado como combustível primário um carvão do tipo betuminoso, com origem no Reino Unido, e dois tipos de biomassa como combustíveis secundários, disponíveis no nosso país: serrim e caroço de azeitona.

A tabela 4.1 apresenta as propriedades dos combustíveis sólidos, tal como alimentados à fornalha, e a tabela 4.2 apresenta as propriedades do gás natural utilizado para efeitos de estabilização da chama. A figura 4.1 mostra a distribuição dos diâmetros das partículas dos combustíveis sólidos utilizados.

A tabela 4.3 resume as condições de operação da fornalha para os testes paramétricos realizados. Estes testes incluíram o estudo de onze chamas que permitiram quantificar a influência da percentagem de biomassa utilizada na co-combustão com carvão na taxa de formação de depósitos para o caso do serrim e do caroço de azeitona. A percentagem de combustível sólido é aqui definida como a razão entre a quantidade de biomassa adicionada, em termos térmicos, em relação à carga térmica total (carvão + biomassa).

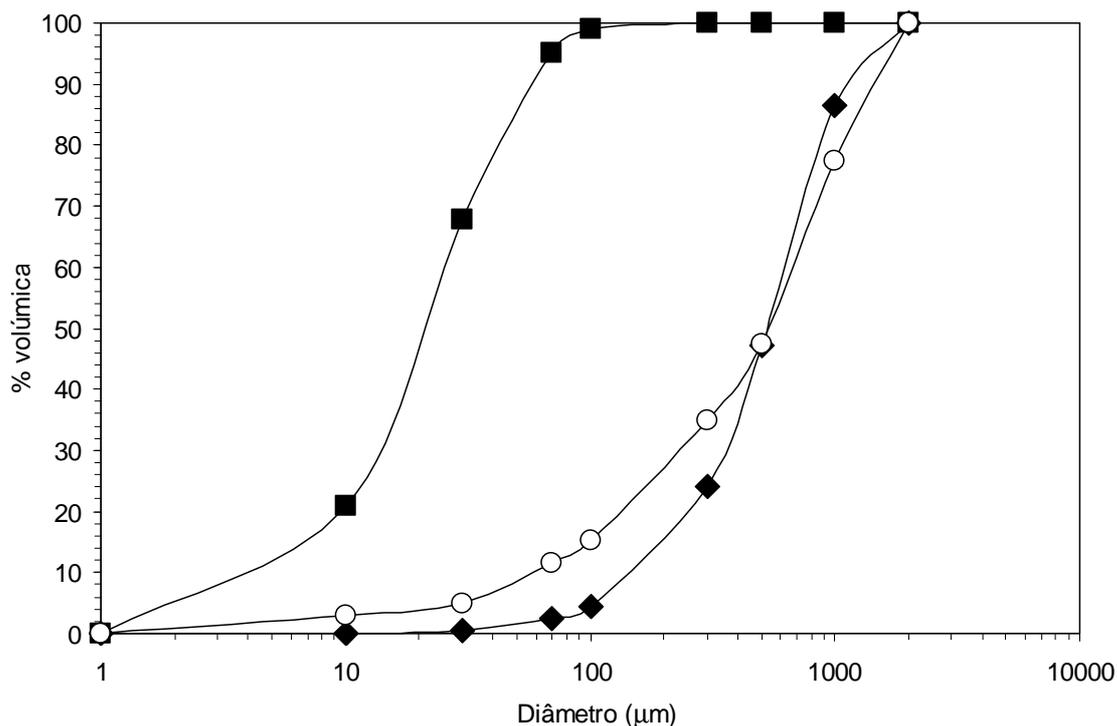
Parâmetro	Carvão	Serrim	Caroço azeitona
<b>Análise imediata (% mássica)</b>			
Matéria volátil	29,1	72,7	57,8
Carbono fixo	64,77	13,5	19,7
Humidade	2,3	13,6	9,4
Cinzas	4,7	0,2	13,1
<b>Análise elementar (% mássica)</b>			
Carbono	82,33	46,48	43,22
Hidrogénio	4,50	6,85	5,56
Azoto	1,81	0	1,86
Enxofre	1,13	0	0
Oxigénio	2,73	32,87	26,86
<b>Poder calorífico superior (MJ/kg)</b>	32,83	18,13	17,54
<b>Poder calorífico inferior (MJ/kg)</b>	31,80	16,68	16,36

Tabela 4.1 – Propriedades dos combustíveis sólidos utilizados.

Parâmetro	Gás natural
<b>Composição (% volúmica)</b>	
CH <sub>4</sub>	92,40
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,95
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,96
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,52
N <sub>2</sub>	0,10
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,01
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,00
CO <sub>2</sub>	0,05
<b>Poder calorífico superior (MJ/kg)</b>	55,0
<b>Poder calorífico inferior (MJ/kg)</b>	49,7

Tabela 4.2 – Propriedades do gás natural.

(Fonte: Lisboagás).



**Figura 4.1** – Distribuição dos diâmetros das partículas nos combustíveis sólidos.

O ar de arrefecimento introduzido na sonda utilizada para a recolha de depósitos foi regulado de forma a impor uma temperatura superficial na secção de teste da sonda na ordem de 500 °C. Após um tempo de exposição de 2 horas, a secção de teste era retirada da sonda e a massa de depósitos formado determinada, permitindo calcular a respectiva taxa de formação de depósitos para cada condição. No decurso de cada ensaio, os termopares localizados no interior da sonda (ver subsecção 3.1.1), asseguraram a monitorização das temperaturas. A tabela 4.3 apresenta as condições de operação da fornalha para as chamas de co-combustão estudadas (carvão/serrim e carvão/carço de azeitona). São também apresentadas na tabela as condições obtidas para as chamas de carvão, serrim e carço de azeitona utilizadas como condições de referência. Em todas as chamas foi utilizado gás natural para que fosse possível obter uma chama estável, sendo que o caudal de gás natural foi mantido constante em todos os ensaios.

Os testes paramétricos permitiram estudar qual o impacto das diferentes misturas de combustíveis na transmissão de calor entre os gases de combustão e o ar de arrefecimento da sonda, o qual simula o mecanismo de transmissão de calor num sobreaquecedor.

Nestes ensaios foram ainda obtidos valores para as concentrações médias das espécies químicas gasosas ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$  e  $HC$ ) e percentagem de resíduo carbonoso oxidado na exaustão da fornalha. A tabela 4.4 apresenta estas medidas.

De salientar que, no decurso do trabalho, a pressão no interior da fornalha foi mantida próxima da pressão atmosférica de forma a evitar a possível contaminação das medidas pelo ar exterior.

Todos os parâmetros de controlo da fornalha foram continuamente monitorizados para assegurar que as condições de queima se mantinham aproximadamente constantes.

Parâmetro	Carvão	Carvão + serrim	Carvão + caroço azeitona	Serrim	Caroço azeitona
Potência total da chama (kW)	150				
Potência de carvão + biomassa (kW)	40				
Biomassa (% carga térmica)	0	10 - 50	10 - 50	100	100
Caudal mássico de carvão (kg/h)	4,53	2,26 - 4,08	2,26 - 4,08	0	0
Caudal mássico de biomassa (kg/h)	0	0,86 - 4,32	0,88 - 4,40	8,63	8,80
Caudal mássico de gás natural (kg/h)	7,18				
Excesso de ar (%)	1,15				
Caudal mássico de ar primário (kg/h)	11,48				
Temperatura do ar primário (°C)	30				
Caudal mássico de ar secundário (kg/h)	185,8	186,4 - 188,5	185,8 - 185,9	191,2	185,9
Temperatura do ar secundário (°C)	30				
Número de rotação do ar secundário	0,9				

**Tabela 4.3** – Condições de operação da fornalha para os testes paramétricos.

Parâmetro	Carvão	10% Serrim	20% Serrim	30 % Serrim	50 % Serrim	100% Serrim	10% Caroço azeitona	20% Caroço azeitona	30 % Caroço azeitona	50 % Caroço azeitona	100% Caroço azeitona
O <sub>2</sub> (%, volume seco)	4,96	5,03	5,03	5,05	4,43	5,59	4,27	4,58	4,33	4,35	5,65
CO <sub>2</sub> (%, volume seco)	10,03	9,92	10,28	10,31	10,79	10,88	10,42	10,31	10,56	10,61	9,56
CO (ppm, volume seco)	5	79	83,2	162,0	279	288	124	197,2	269,1	630,7	1204
NO <sub>x</sub> (ppm, volume seco)	171,3	141,0	140,3	138,9	127,0	37,4	177,4	205,8	235,0	274,6	292,8
HC (ppm, volume seco)	2	2	5	15	7	15	2	4	15	14	10
Resíduo carbonoso oxidado (%)	83,5	99,2	99,0	99,4	99,4	n.d.	46,9	52,4	60,6	70,5	n.d.

**Tabela 4.4** – Composição dos gases e percentagem de resíduo carbonoso oxidado na exaustão da fornalha para as chamas estudadas (n.d - não disponível).

## 4.3 ESTUDOS PARAMÉTRICOS

Nesta secção apresentam-se os resultados dos testes paramétricos realizados para avaliar o impacto do tipo combustível secundário (biomassa) e respectiva percentagem, definida em termos da carga térmica total, na formação de depósitos à superfície da sonda e na transmissão de calor. São aqui apresentadas as taxas de formação de depósitos para cada condição de operação da fornalha e mostradas fotografias da sonda no final de cada ensaio experimental.

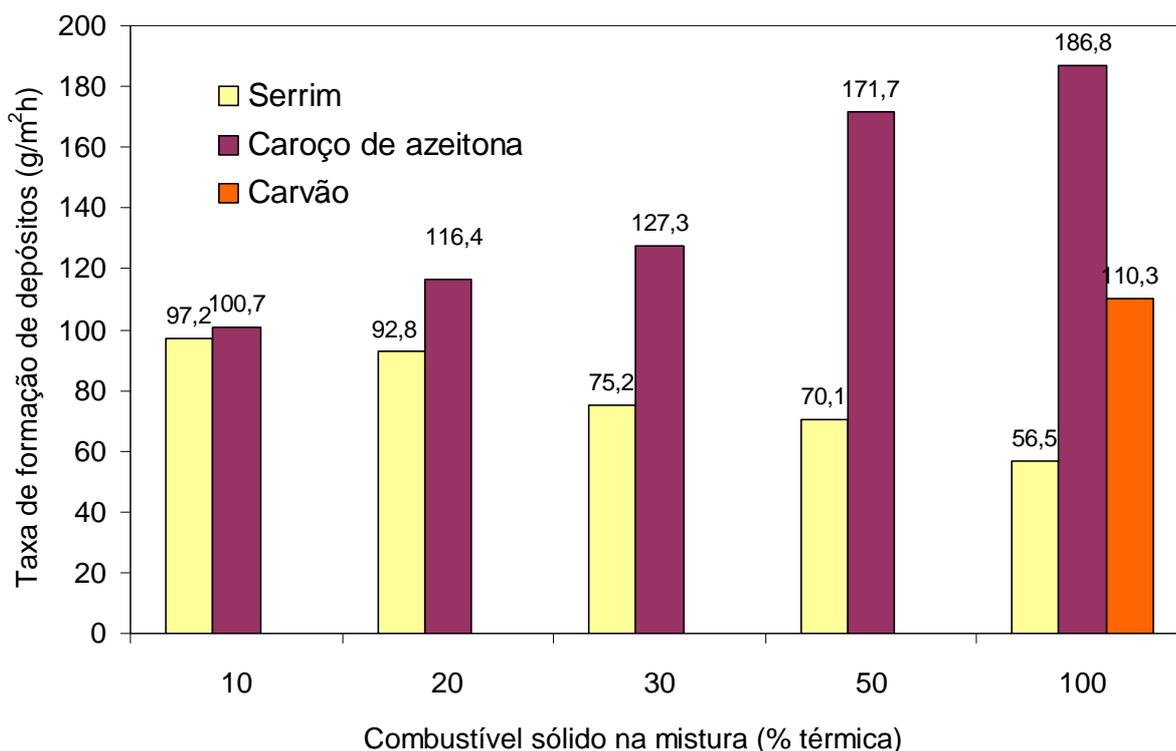
Nesta secção são, ainda, apresentadas imagens dos depósitos e as respectivas análises elementares, efectuadas com o auxílio de um microscópio electrónico de varrimento (MEV, ou SEM, na literatura inglesa), com o intuito de estudar as alterações químicas causadas pela variação dos parâmetros em estudo.

Adicionalmente mostra-se a redução da potência térmica transmitida ao ar de arrefecimento da sonda, causada pela formação da camada de depósitos à superfície do tubo. São também apresentados os valores para a resistência de sujamento dos depósitos e para o coeficiente global de transmissão de calor do sistema.

### 4.3.1 Influência da fracção térmica de biomassa na taxa de formação de depósitos

O cálculo das taxas de formação de depósitos foi realizado com base na pesagem da secção de teste da sonda antes e depois de cada ensaio experimental. De salientar que, depois de cada ensaio, a secção de teste da sonda, já arrefecida, era colocada numa estufa de forma a proceder-se à secagem dos depósitos, eliminando eventuais vestígios de água.

Em cada ensaio foi utilizado uma nova secção de teste com as mesmas dimensões e com uma área superficial de  $2,39 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ . Os depósitos eram recolhidos após um tempo de exposição de, aproximadamente, 2 horas. Este tempo de exposição assegurava que era depositada uma quantidade suficiente de depósitos para análise. No entanto, num ensaio com esta duração, apenas o estágio inicial de formação de depósitos pode ser analisado (Kupka, 2008a). A figura 4.2 mostra a evolução da taxa de formação de depósitos com o aumento da fracção térmica de biomassa utilizada.



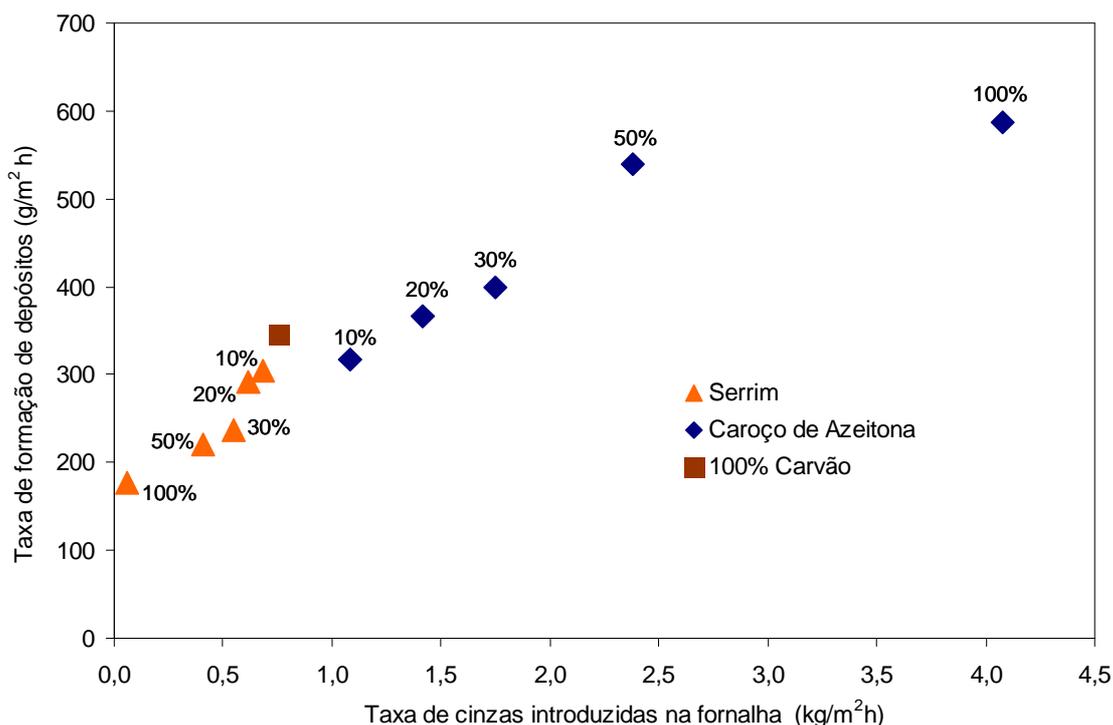
**Figura 4.2** – Taxa de formação de depósitos após duas horas de tempo de exposição.

Nos ensaios com caroço de azeitona, exceptuando o caso em que existe apenas 10% desta biomassa, obtiveram-se taxas de formação de depósitos sempre superiores ao caso de referência (queima de carvão). Com o aumento da fracção térmica de caroço de azeitona na mistura, a taxa de formação de depósitos também aumenta.

Como se pode observar na figura 4.2, a adição de serrim origina um efeito contrário na co-combustão com carvão. De facto, a taxa de formação de depósitos é agora sempre inferior ao caso do carvão, diminuindo com o aumento da fracção térmica de serrim na mistura. Heinzel *et al.* (1998), Tillman (2000), Robinson *et al.* (2002) e Kupka *et al.* (2008a, 2008b) verificaram também que a combustão de desperdícios de madeira não é susceptível de causar efeitos de *fouling*, podendo mesmo ajudar a reduzir esse mecanismo. Robinson *et al.* (1998) referem também o facto de na co-combustão de carvão com biomassa se poderem encontrar taxas de deposição mais elevadas do que no carvão, ou taxas muito inferiores, dependendo das características da biomassa utilizada e da interacção entre os seus elementos químicos.

A figura 4.3 relaciona a taxa de formação de depósitos na secção de teste da sonda com a taxa de cinzas existentes no combustível alimentado à fornalha. Como se pode observar na figura 4.3, existe uma relação linear entre a taxa de formação de depósitos e a quantidade de cinzas inicialmente presentes nas misturas de combustíveis utilizados. No caso da adição de serrim, que possui apenas 0,2% de cinzas na sua composição, verifica-se uma diminuição na taxa de formação de depósitos comparativamente ao carvão, que possui 4,7% de cinzas. No ensaio de co-

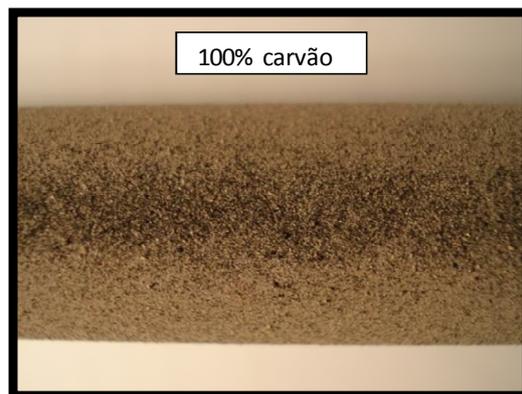
combustão em que se utilizou 50% de serrim na mistura, verifica-se uma redução da taxa de formação de depósitos de quase 40%, relativamente à queima apenas de carvão. Por outro lado, a adição de caroço de azeitona à mistura provoca um aumento na quantidade de cinzas inicialmente presentes na mistura, já que esta biomassa possui 13,1% de cinzas, o que conduz a um aumento na taxa de formação de depósitos na secção de teste da sonda. Na mistura com 50% de caroço de azeitona, verifica-se um aumento da taxa de formação de depósitos de quase 70%, relativamente à queima de carvão (ver figura 4.2).



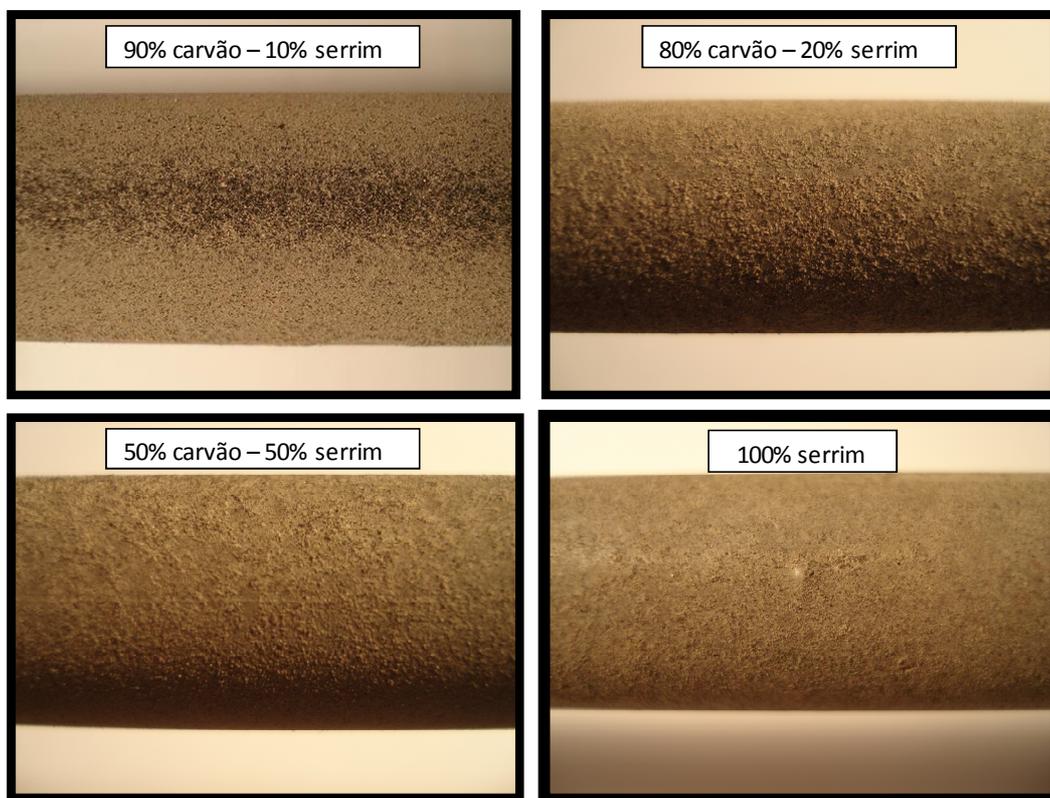
**Figura 4.3** – Taxa de formação de depósitos em função da taxa de cinzas introduzidas na fornalha.

Uma comparação entre os três combustíveis (100%) revela que o serrim apresenta o menor potencial para causar *fouling*. De facto, a sua combustão origina uma taxa de formação de depósitos de 56,5 g/m<sup>2</sup>h, enquanto o carvão e o caroço de azeitona apresentam valores de 110,3 e 186,8 g/m<sup>2</sup>h, respectivamente. As figuras 4.4 a 4.6 mostram fotografias da superfície das sondas recolhidas após cada ensaio. As fotografias foram obtidas colocando a câmara fotográfica perpendicularmente ao bordo de ataque da secção de teste da sonda. Relativamente à camada de depósitos formada durante a co-combustão de carvão/serrim, verifica-se que a sua estrutura física não se altera significativamente com o aumento da percentagem de serrim utilizada. Forma-se uma camada homogénea de depósitos, facilmente removíveis, e estruturalmente semelhante à camada de depósitos formados na queima de carvão. Na camada de depósitos formada durante a co-combustão de carvão e caroço de azeitona, verifica-se que as partículas possuem uma granulometria superior comparativamente às cinzas obtidas nas misturas com serrim. Visualmente é possível observar a aglomeração de quantidades significativas de depósitos junto ao bordo de

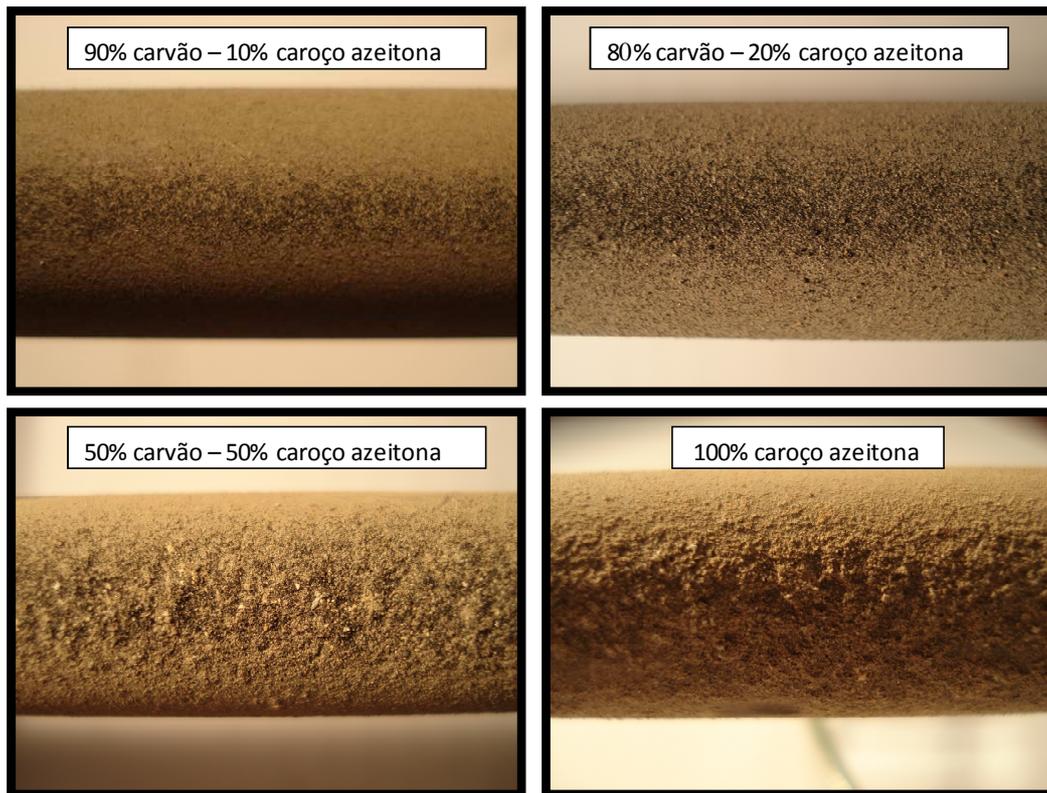
ataque da sonda, que tende a aumentar com o aumento da fracção térmica de caroço de azeitona (ver figura 4.6). Ao se efectuar a recolha dos depósitos para análise por raspagem da superfície da secção de teste sonda, constatou-se que as cinzas provenientes das misturas com caroço de azeitona possuíam uma adesão mais forte à superfície da sonda. Em nenhum dos ensaios efectuados se observou a sinterização dos materiais, fenómeno frequente a temperaturas mais elevadas e que exigem tempos de exposição mais longos. Geralmente, os depósitos formados por este mecanismo incluem reacções de metais alcalinos com a sílica, formando silicatos alcalinos (Sandia National Laboratory, 1996).



**Figura 4.4** – Fotografia da superfície da secção de teste da sonda após exposição à combustão de carvão.



**Figura 4.5** – Fotografias das superfícies da secção de teste das sondas após exposição à co-combustão de carvão e serrim.



**Figura 4.6** - Fotografias das superfícies da secção de teste das sondas após exposição à co-combustão de carvão e caroço de azeitona.

### **4.3.2 Influência da fracção térmica de biomassa na composição química dos depósitos**

Os depósitos recolhidos nos diversos ensaios foram posteriormente analisados num microscópio electrónico de varrimento equipado com um detector EDS (*energy dispersive spectroscopy*, na literatura inglesa). A figura 4.7 apresenta-se a análise elementar dos depósitos, efectuada em base seca. Para cada amostra de depósitos foram efectuadas três medidas com os valores médios apresentados nas figuras referidas. Considerando apenas os elementos presentes em quantidades superiores a 0,5% (limite de detecção do aparelho), o erro relativo máximo registado para a concentração de elementos químicos foi de 4,12% (ver secção 3.2.2).

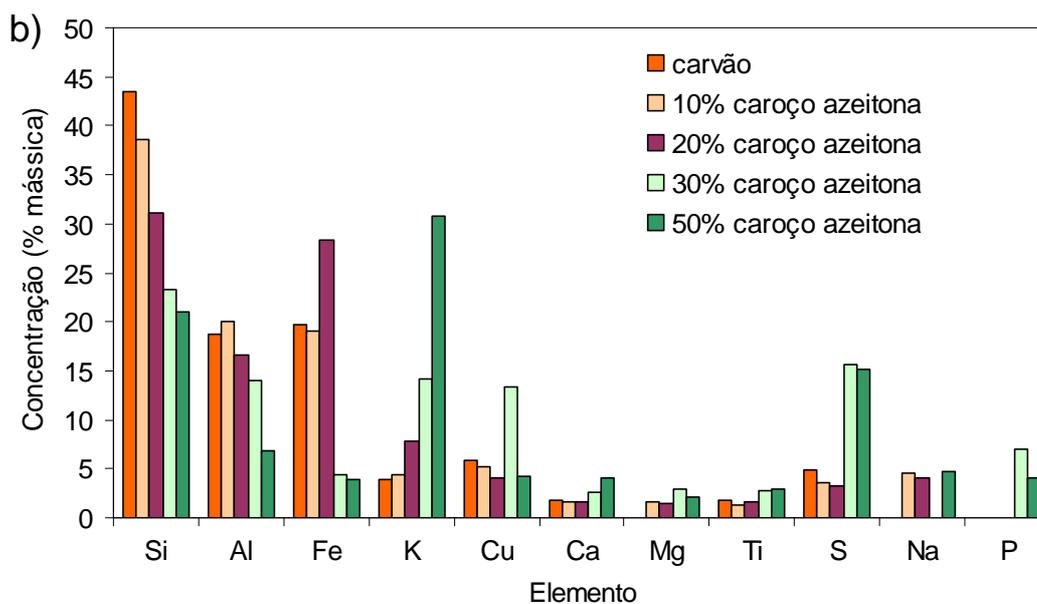
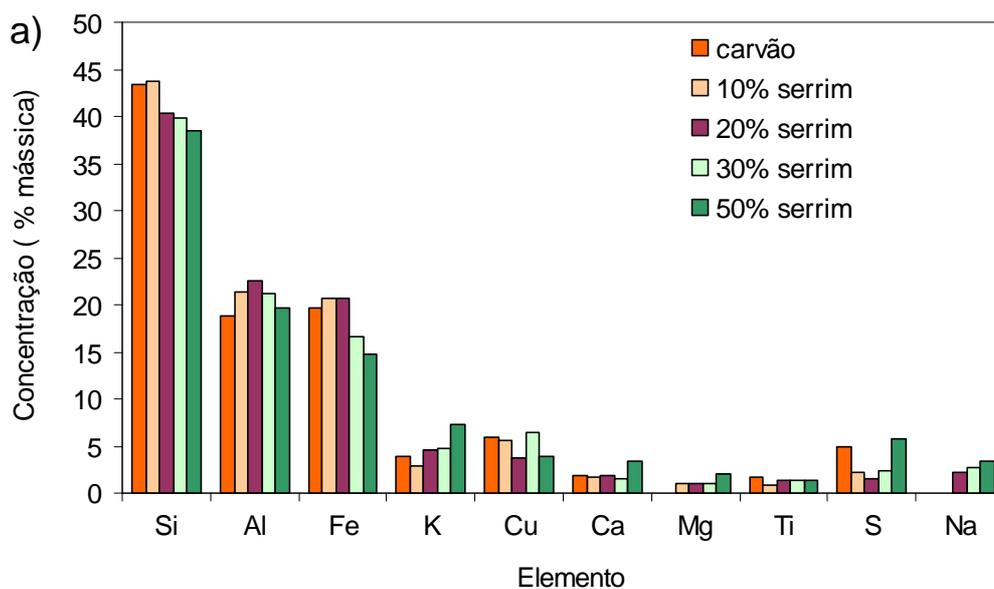
Na análise química dos depósitos recolhidos após a co-combustão das diferentes misturas de combustíveis verificam-se algumas diferenças que ajudam a explicar o comportamento dos combustíveis relativamente à taxa de formação de depósitos na superfície da secção de teste da sonda (figura 4.2).

Como se pode observar na figura 4.7, o Si e o Al são dois elementos que apresentam relativamente grandes quantidades nas análises efectuadas aos depósitos. Estes elementos encontram-se geralmente sob a forma dos óxidos  $\text{SiO}_2$  (sílica) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina), sendo caracterizados por possuírem um elevado ponto de fusão. Nos depósitos recolhidos verifica-se

uma redução destes elementos com o aumento da fracção térmica de biomassa presente na mistura, sendo esta mais acentuada no caso do caroço de azeitona (ver figura 4.7). Refira-se que uma redução na concentração de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas cinzas significa partículas com menor ponto de amolecimento e, portanto, que fundem mais rapidamente, criando um maior grau de adesão às superfícies.

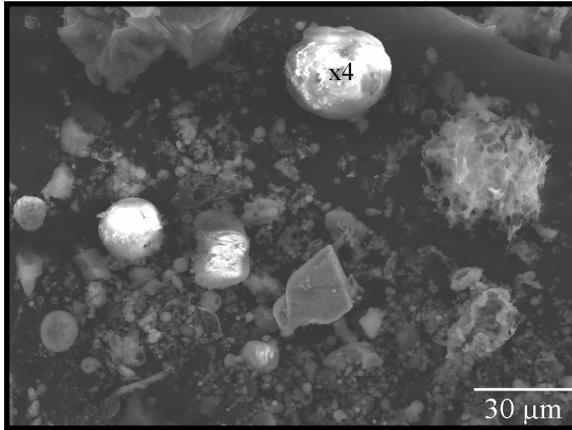
Os teores de K registados para as misturas com caroço de azeitona são sempre superiores aos teores registados nas misturas com serrim. Dado que as temperaturas da superfície da sonda rondam  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , é de esperar que os compostos contendo K se encontrem no estado sólido formando  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{K}_2\text{CO}_3$  que facilmente aderem à superfície (Zhang e Leckner, 2001). Relativamente aos depósitos obtidos na co-combustão de misturas com 50% de fracção térmica de biomassa, verifica-se que o teor de K na mistura com caroço de azeitona é quase 5 vezes superior ao teor na mistura com serrim (ver figura 4.7). A existência de K na forma de  $\text{K}_2\text{O}$  contribui também para a redução do ponto de fusão dos depósitos (Werther *et al.*, 2000).

O aumento mais acentuado dos teores de K e S nos depósitos resultantes da queima de carvão e das misturas com caroço de azeitona, significa também depósitos mais densos que podem dificultar o processo de transmissão de calor se possuírem uma condutibilidade térmica reduzida. A presença de P apenas no caroço de azeitona, detectado para misturas com mais de 30% de biomassa, podem indicar a formação de  $\text{P}_2\text{O}_5$  que contribui para agravar o mecanismo de *fouling* (Pronobis, 2006).

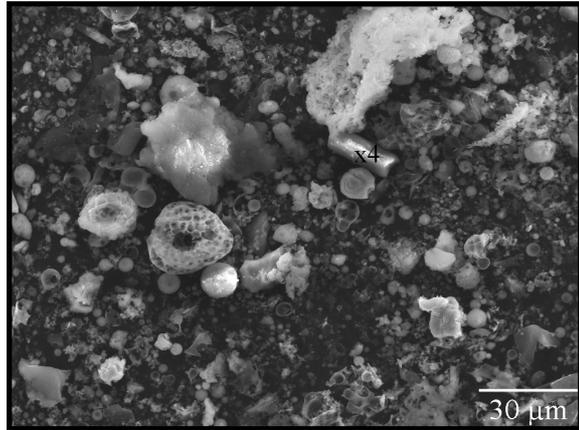


**Figura 4.7** – Análise elementar dos depósitos recolhidos na superfície da sonda. a) co-combustão de carvão com serrim, b) co-combustão de carvão com caroço de azeitona.

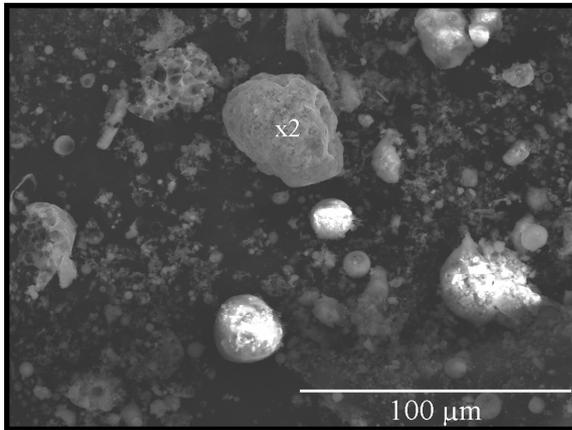
A figura 4.8 mostra imagens dos depósitos obtidas no microscópio electrónico durante as análises efectuadas, onde se assinalaram alguns elementos químicos mais comuns.



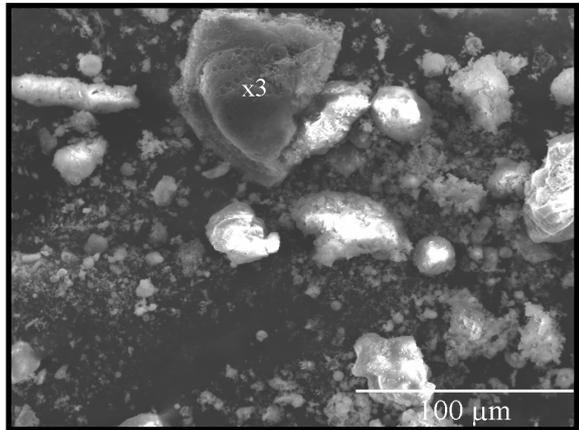
x4 – cenosfera, rica em carbono  
Amostra: carvão



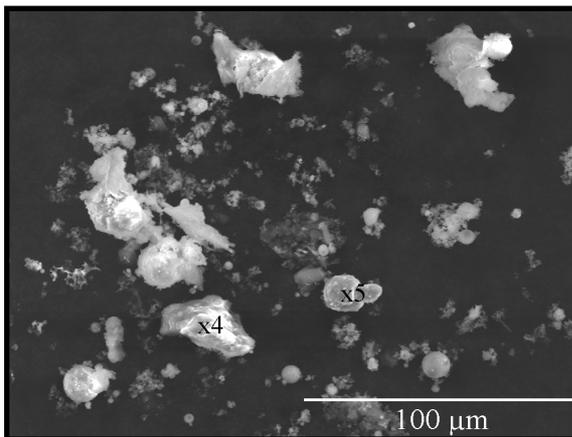
x4 – partícula rica em silício  
Amostra: 90% carvão + 10% serrim



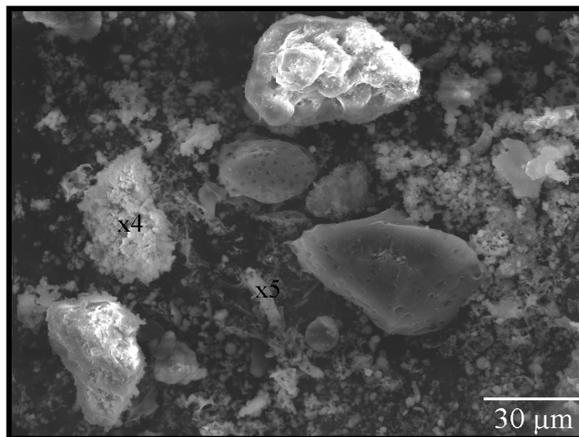
x2 – partícula rica em potássio  
Amostra: 70% carvão + 30% serrim



x3 – partículas ricas em alumínio  
Amostra: 70% carvão + 30% caroço azeitona



x4 - partícula rica em silício  
x5 - partícula rica em ferro  
Amostra: 80% carvão + 20% caroço azeitona



x4 - partícula rica em potássio  
x5 - partícula rica em potássio e cálcio  
Amostra: 50% carvão + 50% caroço azeitona

**Figura 4.8** – Imagens de alguns elementos químicos presentes nos depósitos.

Uma vantagem na utilização do serrim ou caroço de azeitona em processos de combustão prende-se com o facto de não possuírem Cl na sua composição, cuja existência pode causar um ataque químico às superfícies metálicas. No entanto, o facto de não ter sido detectado este elemento, não significa que não possam existir problemas de corrosão já que os sulfatos, particularmente os tiosulfatos alcalinos, podem ser agressivos para os permutadores de calor como notaram Harb *et al.* (1990). Este tipo de corrosão pode ser evitado mantendo a temperatura dos tubos dos permutadores mais baixa, prevenindo assim a existência de reacções de redução e aplicando operações de sopragem (limpeza) apropriadas.

As partículas grandes aumentam a taxa de deposição das cinzas volantes, uma vez que a eficiência de captura por impacto inercial aumenta com o quadrado do diâmetro da partícula (ver secção 1.3.1). O caroço de azeitona, que apresenta uma granulometria maior e uma menor percentagem de resíduo carbonoso oxidado relativamente ao serrim (ver tabela 4.4), origina, desta forma, cinzas com maior diâmetro e, conseqüentemente, mais facilmente capturadas por inércia.

Resultados experimentais disponíveis na literatura revelam que a co-combustão de desperdícios de madeira não provoca problemas na formação de depósitos, devido ao baixo teor de cinzas e metais alcalinos (Jenkins, 1998 e Tillman, 2000). Em contraste, nos resíduos agrícolas e materiais herbáceos existe um potencial elevado de haver problemas devido aos teores elevados de metais alcalinos e de Cl. A co-combustão permite reduzir estes problemas, comparativamente à queima de biomassa sozinha.

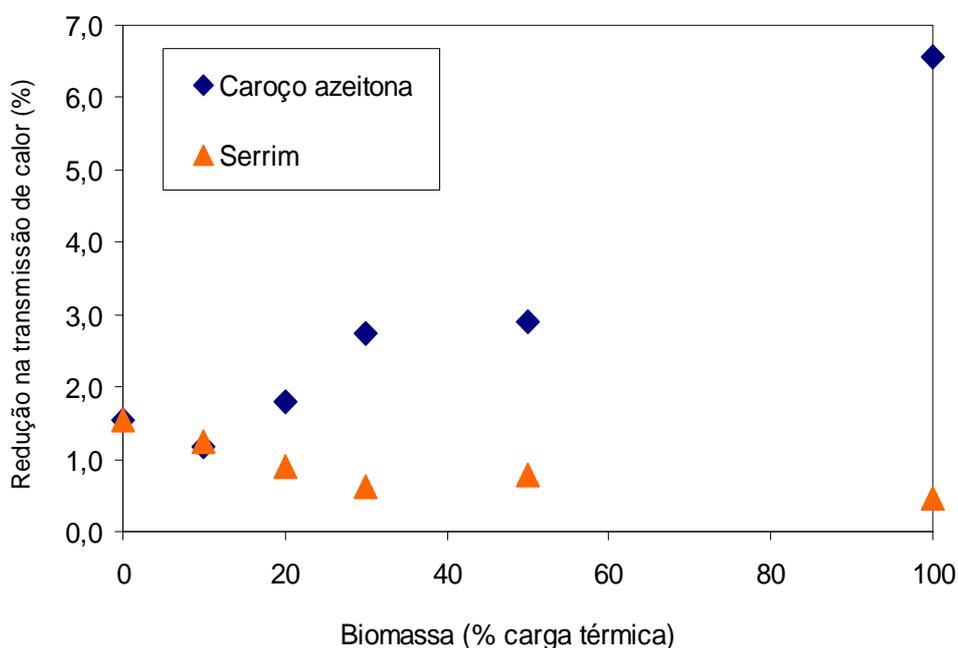
### **4.3.3 Influência da fracção térmica de biomassa no calor transmitido ao ar da sonda.**

Com base nas medidas efectuadas com os termopares instalados no interior da secção de teste da sonda (ver secção 3.1.1) fez-se um balanço de energia, tendo-se calculado a taxa de transmissão de calor para o ar de arrefecimento da sonda.

Com o crescimento da camada de depósitos na superfície do tubo, surge uma resistência térmica adicional (resistência de sujamento), que dificulta a transmissão de calor entre os gases de combustão e o ar da sonda. Dado que a sonda pretende simular um permutador de calor, então esta redução na potência transferida não é favorável, podendo calcular-se a perda de eficiência térmica que ocorre. Por outro lado, os depósitos que se acumulam geralmente possuem uma baixa densidade e condutibilidade térmica (Robinson *et al.*, 2001), o que tende a agravar esta redução na transmissão de calor.

De salientar que este parâmetro (isto é, a redução na transmissão de calor) é calculado, em cada teste, com base nas potências médias iniciais e finais transmitidas ao ar de arrefecimento na secção de teste da sonda.

A figura 4.9 mostra a influência da fracção térmica de biomassa na transmissão de calor entre os gases de combustão e o ar de arrefecimento da sonda.



**Figura 4.9** – Influência da fracção térmica de biomassa na transmissão de calor entre os gases de combustão e o ar de arrefecimento da sonda.

A figura 4.9 revela que nas misturas carvão/serrim o aumento da fracção de biomassa na mistura pode ser vantajoso já que a transmissão de calor não é tão afectada relativamente à queima apenas de carvão. Por outro lado, a co-combustão de carvão com caroço de azeitona apresenta um aumento significativo na redução da transmissão de calor. Nomeadamente, na co-combustão de carvão com 50% de fracção térmica de caroço de azeitona verifica-se uma redução na transmissão de calor em 2,6% enquanto que na co-combustão com 50% de fracção térmica de serrim esta redução é de apenas 0,8%.

#### **4.3.4 Influência da fracção térmica de biomassa na resistência de sujamento**

A figura 4.10 mostra a influência da fracção térmica de biomassa na resistência de sujamento dos depósitos na superfície da sonda. Verifica-se que existe um aumento da resistência de sujamento dos depósitos com o aumento da fracção térmica de caroço de azeitona presente nas misturas com carvão. Este facto justifica a redução da eficiência térmica nas trocas de calor entre os gases de combustão e o ar de arrefecimento da sonda (ver figura 4.9). O valor máximo para a resistência de sujamento dos depósitos foi calculado na combustão de caroço de azeitona ( $0,0343 \text{ m}^2\text{K/W}$ ). Isto sugere que a utilização do caroço de azeitona como combustível em centrais térmicas poderá originar grandes perdas de rendimento térmico no ciclo de vapor. Após 2 horas de tempo de

exposição à combustão com caroço de azeitona, verifica-se uma redução de 6,55% entre a potência térmica final e inicial transmitida para a sonda na zona de teste.

Relativamente à queima de serrim, a resistência de sujamento diminui com o aumento da sua fracção térmica na mistura de carvão, sendo que o valor encontrado para a mistura com 50% de serrim (0,0060 m<sup>2</sup>K/W) não é muito diferente do valor encontrado para o combustível puro (0,0052 m<sup>2</sup>K/W).

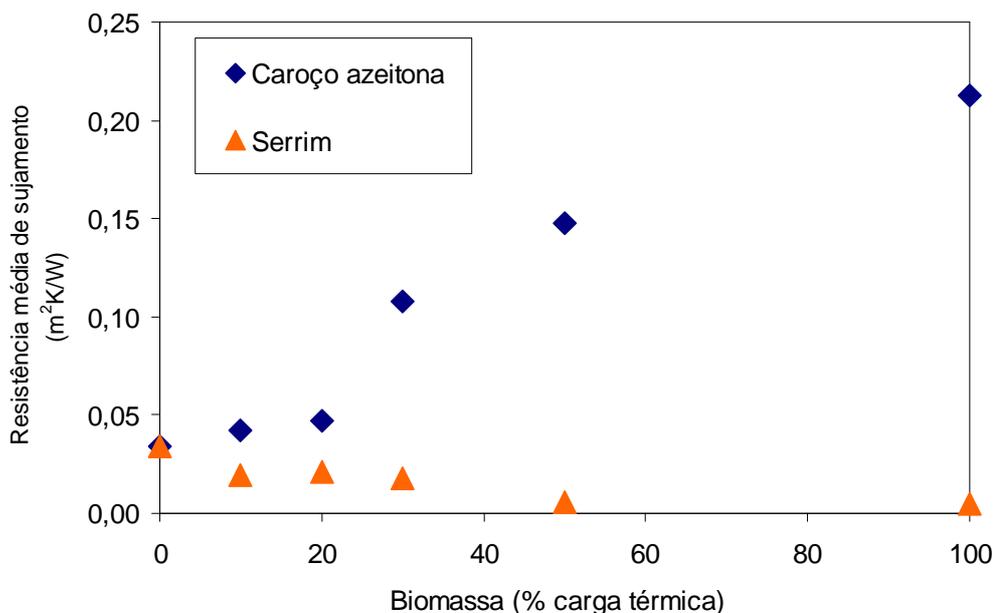
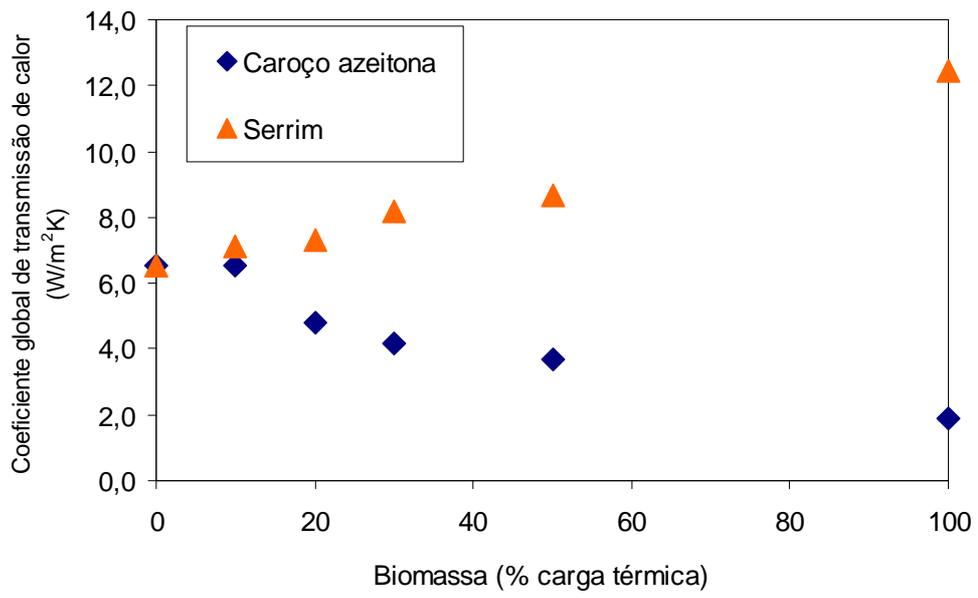


Figura 4.10 – Influência da fracção térmica de biomassa na resistência de sujamento.

#### 4.3.5 Influência da fracção térmica de biomassa no coeficiente global de transmissão de calor

A figura 4.11 mostra a influência da fracção térmica de biomassa no coeficiente global de transmissão de calor. Verifica-se que em misturas com serrim o coeficiente de global de transmissão de calor aumenta com o aumento da fracção térmica de biomassa na mistura. A resistência de sujamento nas misturas com serrim é reduzida e, deste modo, a diferença entre a temperatura dos gases de combustão e o ar da sonda é menor, possibilitando que o calor transferido seja maior. Nas misturas com caroço de azeitona, o coeficiente global de transmissão de calor diminui com o aumento da fracção térmica de biomassa na mistura, revelando a existência de uma maior resistência de sujamento que dificulta a transmissão de energia térmica.



**Figura 4.11** – Influência da fracção térmica de biomassa no coeficiente global de transmissão de calor.

## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho centrou-se no estudo da formação de depósitos (cinzas) resultantes da co-combustão de carvão pulverizado com dois tipos de biomassa: serrim e caroço de azeitona. A actividade experimental foi efectuada numa fornalha semi-industrial existente no Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico.

No decurso do estudo foram realizados testes paramétricos para avaliar o impacto causado pelo tipo e percentagem de biomassa presente na mistura com carvão na taxa de formação de depósitos e na sua composição química. Para o efeito foi utilizada uma sonda arrefecida a ar que permitiu não só quantificar a taxa de formação de depósitos, como também recolher depósitos que foram posteriormente analisados num microscópio electrónico de varrimento. A utilização de termopares no interior da sonda permitiu, ainda, avaliar o impacto das misturas de combustíveis no calor transmitido para a sonda, na resistência de sujamento causada pelos depósitos e no coeficiente global de transmissão de calor. As principais conclusões resultantes da discussão dos presentes resultados são as seguintes:

1. A co-combustão de carvão com serrim não apresenta problemas de *fouling/slagging* uma vez que a taxa de formação de depósitos diminui com o aumento da fracção térmica de biomassa na mistura. De facto, o serrim apresenta-se como uma boa opção para ser utilizada em processos de co-combustão com carvão dado o seu reduzido teor de cinzas e em elementos susceptíveis de causarem a acumulação de depósitos, nomeadamente o teor de metais alcalinos como o potássio. Elevados teores de silício e alumínio nos depósitos, geralmente na forma de óxidos, sugerem também a existência de cinzas com elevados pontos de fusão e, por isso, com menor capacidade de aderência às superfícies dos equipamentos.
2. A co-combustão de carvão com caroço de azeitona provoca um aumento da taxa de formação de depósitos relativamente à combustão de carvão. Com o aumento da fracção térmica de biomassa na mistura, aumenta o teor de potássio nos depósitos que contribui para uma maior adesão das partículas, criando-se uma resistência térmica adicional nas superfícies (*fouling*). Esta resistência térmica dificulta a transmissão de calor entre os gases de combustão e o ar utilizado na sonda, o que numa central térmica convencional significaria uma quebra na eficiência térmica do ciclo de vapor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Annamalai, K., Sweeten, J., Freeman, M., Mathur, M., O'Dowd, W., Walbert, G. e Jones, S. (2003). Co-firing of coal and cattle feedlot biomass (FB) fuels, part III: fouling results from a 500,000 BTU/h pilot plant scale boiler burner. *Fuel*, **82**, pp.1195-1200.

Baxter, L. L. (1990). The evolution of mineral particle-size distributions during early stages of coal combustion. *Progress in Energy and Combustion Sciences*, **16**, pp. 261-266.

Baxter, L. L. (1993). Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach. *Biomass and Bioenergy*, **4**, pp. 85-105.

Baxter, L. L. e Hardesty, D. R. (1990). The fate of mineral matter during pulverized coal combustion. Relatório nº SAND90-8223, Sandia National Laboratories, Estados Unidos da América.

Baxter, L. L., Miles, T. R., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R. W e Oden, L. L. (1998). The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology*, **54**, pp. 47–78.

Borman, G. L. e Ragland, K. W. (1998). *Combustion engineering*. McGraw-Hill.

Bryers, R. W. (1996). Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, **22**, pp. 29 - 120.

Casaca, C. (2008). Utilização de biomassa como combustível secundário em processos de co-combustão e *reburning*. Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

Castillo, J. L. e Rosner, D. E. (1988). Theory of surface deposition from a unary dilute vapor-containing stream allowing for condensation within the laminar boundary layer. *International Journal of Multiphase Flow*, **14**, pp. 99-120.

Coelho, P. J. e Costa, M. (2007). *Combustão*. Edições Orion, Lisboa.

COM - Comissão das Comunidades Europeias (2005). Plano de acção para a biomassa, disponível em <http://www.dgge.pt/>.

Costa, M. (1992). On combustion of heavy fuel oil and pulverized coal in a large-scale laboratory furnace. Tese de Doutoramento, Imperial College, Universidade de Londres, Inglaterra.

Couch G. (1994). Understanding slagging and fouling in PF combustion. Imperial College, Universidade de Londres, Inglaterra.

Ferrer, E., Aho, M., Silvennoinen, J. e Nurminen, R. V. (2005). Fluidized bed combustion of refused derived fuel in presence of protective coal ash. *Fuel Processing Technology*, **87**, pp. 33-44.

- Ferro, L., Coelho, L. M. R., Casaca, C. e Costa, M. (2002). Simulação numérica da co-combustão de biomassa e gás numa fornalha semi-industrial. Proceedings do V Congresso de Métodos Numéricos en Ingeniería Y Ciencias Aplicadas, Madrid, Espanha.
- Frandsen, F., Hansen, J., Jensen, P. A., Dam-Johansen, K., Hørlyck, S. e Karlsson, A. (2003). Ash and deposit formation in the biomass co-fired Masnedo combined heat and power production plant. IFRF Combustion Journal, artigo n°200304.
- Godoy, S. (1982). Turbulent diffusion flames. Tese de Doutorado, Imperial College Universidade de Londres, Inglaterra.
- Gökoglu, S. A. e Rosner, D. E. (1986). Thermophoretically augmented mass transfer rates to solid walls across boundary layers. American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal, **24**, pp. 172-179.
- Hansen, L. A., Nielsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., Hoerlyck, S. e Karlsson, A. (2000). Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler. Fuel Processing Technology, **64**, pp. 189-209.
- Harb, J. N. e Smith, E. E. (1990). Fireside corrosion in pc-fired boilers. Progress in Energy and Combustion Science, **16**, pp. 169-190.
- Heinzel, T., Siegle, V., Spliethoff, H. e Hein K. R. G. (1998). Investigation of slagging in pulverized fuel co-combustion of biomass and coal at a pilot-scale test facility. Fuel Process Technology, **54**, pp. 109-125.
- Heitor, M. V. e Moreira, A. L. N. (1993). Thermocouples and sample probes for combustion studies. Progress in Energy and Combustion Science, **19**, pp. 259-278.
- Hellwig, G. (1985). Basic of the combustion of wood and straw. Energy from biomass, Third European Conference, pp. 793-798.
- Hinds, W. C. (1999). Aerosol Technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. John Wiley and Sons, 2ª edição.
- IEA – International Energy Agency (2006). World Energy Outlook 2006, disponível em <http://www.worldenergyoutlook.org/2006.asp>
- Incropera, F. P. e DeWitt, D. P. (2001). Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley and Sons, 5ª edição.
- Ismail, M. (1989). Char burn-out and flame stability in a pulverized fuel furnace. Tese de Doutorado, Imperial College, Universidade de Londres, Inglaterra.
- Israel, R. e Rosner, D. E. (1983). Use of a generalized Stokes number to determine theaerodynamic capture efficiency of non-Stokesian particles from a compressible gas-flow. Aerosol Science and Technology, **2**, pp. 45-51.
- Jacobsen, S. e Brock, J. R. (1965). The thermal force on spherical sodium chloride aerosols. Journal of Colloid Science, **20**, pp. 544-554.

- Jenkins, B. M., Thy, P., Turn, S. Q., Blevins, L. G., Jakeway, L. A., Williams, R. B., Blunk, S. L., Yore, M. W., Wu, B. C., Baxter, L. L. e Leshner, C. E. (2002). Composition and microstructure of ash deposits from co-firing biomass and coal. Proceedings of Bioenergy 2002, Omonipress International.
- Jensen, P. A., Frandsen, F. J., Hansen, J., Dam-Johansen, K., Henriksen, N. e Hörlyck, S. (2004). SEM investigation of superheater deposits from biomass-fired boilers. Energy and Fuels, **18**, pp. 378-384.
- Jensen, P. A., Stenholm, M. e Hald, P. (1997). Deposit Investigation in straw-fired boilers. Energy and Fuels, **1**, pp. 1048-1055.
- Kaufmann, H. (1997). Chlorine compounds in emissions and residues of herbaceous biomass. Tese de Doutoramento, Instituto Tecnológico Suíço, Zurique, Suíça.
- Kær, S. K., Rosendahl, L. e Adamsen, P. (2001). A particle deposit model applicable to full-scale boiler simulations: sub model testing. ASME Fluid Engineering Division Summer Meeting, Louisiana, Estados Unidos da América.
- Kupka, T., Mancini, M., Irmer, M. e Weber, R. (2008b). Investigations of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel. Fuel, **87** pp. 2824 - 2837.
- Kupka, T., Zajac, K. e Weber, R. (2008a). Influence of fuel type and deposition surface temperature on the growth and chemical and physical structure of ash deposit sampled during co-firing of coal with sewage sludge and saw dust. 8<sup>th</sup> European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, Algarve, Portugal.
- Laurendeau, N. M. (1978). Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. Progress in Energy and Combustion Science, **4**, pp. 221-270.
- Melo, J. (1999). Atomização de um jacto simples de líquido assistido a ar. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- Ministério da Agricultura (2005). Biomassa e energias renováveis na agricultura, pescas e florestas. Lisboa, Portugal.
- Naruse, I., Kamihashira, D., Khairil, Miyauchi, Y., Kato, Y., Yamashita, T. e Tominaga, H. (2005). Fundamental ash deposition characteristics in pulverized coal reaction under high temperature conditions. Fuel, **84**, pp. 405-410.
- Pronobis, M. (2006). The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. Fuel, **86**, pp. 474-480.
- Raask, E. (1985). Mineral impurities in coal combustion. Hemisphere Publishing Corporation.
- Ribeirete, A. (2006). Impacto do estagiamento de ar nas emissões de NO<sub>x</sub> e na eficiência global da combustão em chamas de carvão pulverizado. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

- Robinson, A. L., Baxter, L., Junker, H. e Shaddix, C. (1998). Fireside issues associated with coal-biomass cofiring. Sandia National Laboratories, Estados Unidos da América.
- Robinson, A. L., Buckley, S. G., Yang, N. e Baxter, L.L. (2001). Experimental measurements of the thermal conductivity of ash deposits: part 1, measurement technique. *Energy and Fuels*, **15**, pp. 66-74.
- Robinson, A. L., Junker, H. e Baxter, L. L. (2002). Pilot-scale investigation of the influence of coal-biomass cofiring on ash deposition. *Energy and Fuels*, **16**, pp. 343-355.
- Rushdi, A., Sharma, A. e Gupta, R. (2004). An experimental study of the effect of coal blending on ash deposition. *Fuel*, **83**, pp. 495-506.
- Sandberg, J., Sand, U. e Fdhila R. B. (2006). Measurements, theories and simulations of particle deposits on super-heater tubes in a CFB biomass boiler. *International Journal of Green Energy*, **13**, pp. 43-61.
- Sandia National Laboratory (1996). Alkali deposits found in biomass boilers - the behavior of inorganic material in biomass fired power boilers. SAND96 - 8225, National Renewable Energy Laboratory, **2**, Estados Unidos da America.
- Saxena, S. C. (1990). Devolatilization and combustion characteristics of coal particles. *Progress in Energy and Combustion Science*, **16**, pp. 55-94.
- Schoen, J. (1956). Effects of temperature on the liberation of Cl and alkalis from coal. British Coal Utilization Research Association, Inglaterra.
- Silva, A., Salta, M. e Reis, M. (1994). Microscopia electrónica de varrimento e microanálise de raios X por dispersão de energia. LNEC, Lisboa, Portugal.
- Skrifvars, B. J., Laurén, T., Hupa, M., Korbee, R. e Ljung, P. (2004). Ash behaviour in a pulverized wood fired boiler – a case study. *Fuel*, **83**, pp. 1371-1379.
- Smouse, S. M. e Wagoner, C. L. (1991). Deposit initiation: part 2 - experimental verification of hypothesis using a simulated superheater tube. Conference on Inorganic Transformations and Ash Deposition during Combustion, pp. 625-637, Florida, Estados Unidos da América.
- Srinivasachar, S., Senior, C. L., Helble, J. J. e Moore, J. W. (1992). A fundamental approach to the prediction of coal ash deposit formation in combustion systems. *Proceedings of the Combustion Institute*, **24**, pp. 1179-1187.
- Su, S., Pohl, J. H. e Holcombe, D. (2003). Fouling propensities of blended coals in pulverized coal-fired power station boilers. *Fuel*, **82**, pp. 1653-1667.
- Suuberg, E. M., Peters, W. A. e Howard, J. B. (1979). Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal – implications for combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, **17**, pp. 117-130.
- Theis, M., Zevenhoven, M., Skrifvars, B-J, Hupa, M. e Tran, H. (2006a). Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels, part 1: deposition rates. *Fuel*, **85**, pp. 1125 -1130.

Theis, M., Zevenhoven, M., Skrifvars, B.-J., Hupa, M. e Tran, H. (2006b). Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels, part 3: influence of probe surface temperature. *Fuel*, **85**, pp. 2002-2011.

Tillman, D. A. (1991). *The combustion of solid fuels and wastes*. Academic Press.

Tillman, D. A. (2000). Biomass cofiring: the technology, the experience, the combustion consequences. *Biomass and Bioenergy*, **19**, pp. 365-384.

Tortosa-Masiá, A. A., Ahert, F., Spliethoff, H., Loux, J. C. e Hein, K. R. G. (2005). Slagging and fouling in biomass co-combustion. *Thermal Science*, **9**, pp. 85-98.

Turn, S. Q., Jenkins, B. M., Jakeway, L. A., Blevins, L. G., Williams, R. B., Rubenstein, G. e Kinoshita, C. M. (2006). Test results from sugar cane bagasse and high fiber cane co-fired with fossil fuels. *Biomass and Bioenergy*, **30**, pp. 565-574.

Urbain, G., Bottinga, Y. e Richet, P. (1982). Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, pp. 1061-1072.

Van Meel, D. A. (1962). A method for determination of local convective heat transfer from a cylinder placed normal to an air stream. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **5**, pp. 715-722.

Werther, J., Saenger, M., Hartge, E. U., Ogada, T. e Siagi, Z. (2000). Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, **26**, pp. 1-27.

Žbogar A., Jensen, P. A., Frandsen, F. J., Hansen, J. e Glarborg, P. (2006). Experimental investigation of ash deposit shedding in a straw-fired boiler. *Energy and Fuels*, **20**, 512-519.

Zhang, W. e Leckner, B. (2001). Process simulation of circulating fluidized beds with combustion/gasification of biomass. Contract JOR3CT980306. Comissão Europeia, JOULE 3, Relatório Final, Bruxelas, Bélgica.

Zhou, H., Jensen, P. A. e Frandsen, F. J. (2007). Dynamic mechanistic model of superheater deposit growth and shedding in a biomass fired grate boiler. *Fuel*, **86**, pp. 1519 -1533.

Zhukauskas, A. (1972). Heat transfer from tubes in crossflow. *Advances in Heat Transfer*, **8**, pp. 93-160.