UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAQUEL PASCHOAL SAMPAIO

Estudo de caso dos possíveis efeitos deletérios causados pelo combustível derivado de resíduo (CDR) em caldeiras voltadas a produção de energia elétrica queimando principalmente bagaço de cana

São Carlos
2014

Página intencionalmente deixada em branco.

RAQUEL PASCHOAL SAMPAIO

Estudo de caso dos possíveis efeitos deletérios causados pelo combustível derivado de resíduo (CDR) em caldeiras voltadas a produção de energia elétrica queimando principalmente bagaço de cana

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências.
Programa: Engenharia Mecânica.
Área de concentração: Térmica e Fluidos.

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

**ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA VERSÃO
CORRIGIDA. A VERSÃO ORIGINAL
ENCONTRA-SE DISPONÍVEL JUNTO AO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA DA EESC-USP.**

São Carlos

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S192e Sampaio, Raquel Paschoal
Estudo de caso dos possíveis efeitos deletérios
causados pelo combustível derivado de resíduos (CDR) em
caldeiras voltadas para a produção de energia elétrica
queimando principalmente bagaço de cana / Raquel
Paschoal Sampaio; orientador Josmar Davilson Pagliuso.
São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em
Térmica e Fluidos -- Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, 2015.

1. corrosão. 2. aglomeração. 3. deposição. 4.
combustíveis derivado de resíduos (CDR). 5. leito
fluidizado. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **RAQUEL PASCHOAL SAMPAIO**.

Título da dissertação: "Estudo de caso dos possíveis efeitos deletérios causados pelo combustível derivado de resíduos (CDR) em caldeiras voltadas a produção de energia elétrica queimando principalmente bagaço de cana".

Data da defesa: 04/05/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Josmar Davilson Pagliuso (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Associado **Valdir Schalch**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Dr. **Daniel Ricardo Sindicic**
(DDMA Engenharia, Pesquisa e Desenvolvimento)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Gherhardt Ribatski**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo Sergio Lima Segantine**

Página intencionalmente deixada em branco.

Dedico este trabalho, aos meus pais, que me
deram a oportunidade do saber e da
aprendizagem, minhas irmãs que me apoiaram
e incentivaram em minha caminhada, ao meu
namorado, pela sua compreensão e a toda
minha família por sempre esperarem o melhor
de mim.

Página intencionalmente deixada em branco.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem ele nada sou e pelo seu amor, que em meus momentos difíceis foi o que me fez prosseguir.

Agradeço também a quem de alguma forma contribuiu para a realização deste estudo, em especial:

Ao meu orientador Prof. Dr. Josmar Pagliuso, pelos seus ensinamentos, exemplo acadêmico e pela oportunidade e auxílio no desenvolvimento de todo o estudo, com orientações e conselhos, apontando sempre o melhor caminho a seguir.

Aos meus pais, Francisco José (em memória), Maria José e Márcio Vinícius, pelo amor, carinho, educação, ensino, exemplo, pela base que me deram e pelo constante apoio.

Agradeço as minhas irmãs, Livia Paschoal Sampaio, Marcela Paschoal Delamagna e Rafaela Paschoal Delamagna, pois de alguma maneira sempre me incentivavam a nunca desistir e acima de tudo acreditaram em meu potencial.

Ao Rafael Galo Alves Pereira, por nesta trajetória, estar sempre ao meu lado, caminhando junto a mim, pelo seu carinho e compreensão e pelo seu tempo gasto me ajudando a concretizar mais esta conquista.

A todos os familiares e amigos que torcem sempre pelo meu sucesso, me ajudando e me amparando quando necessário.

Página intencionalmente deixada em branco.

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria. (I Coríntios 13:2)

Página intencionalmente deixada em branco.

RESUMO

SAMPAIO, R. P., **Estudo de caso dos possíveis efeitos deletérios causados pelo combustível derivado de resíduo (CDR) em caldeiras voltadas a produção de energia elétrica queimando principalmente bagaço de cana**. 2014. 162 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – EESC/USP, Departamento de Engenharia Mecânica, São Carlos, SP, 2014.

O estado de São Paulo produz cerca de 58.700 t/dia de resíduos dividido pelos seus 645 municípios nas vizinhanças de aproximadamente 170 usinas de açúcar e álcool. Diante deste fato, é evidente o potencial para se fazer o uso consorciado destes dois combustíveis na geração de energia. Este trabalho investigou os possíveis efeitos deletérios que a presença de cloro, flúor, sódio e potássio possam trazer nas caldeiras voltadas para a produção de energia elétrica, utilizando bagaço de cana e combustível derivado de resíduo (CDR). Foi realizada uma busca criteriosa na literatura internacional a fim de possíveis efeitos deletérios em caldeiras de biomassa para a produção de energia em razão do uso consorciado de resíduo, no aspecto da integridade da caldeira, principalmente no papel desempenhado pelos elementos, cloro, flúor, sódio e potássio, e em seguida uma análise criteriosa dos resultados encontrados. Esta análise foi realizada através de um estudo de caso, considerando uma caldeira de leito fluidizado borbulhante (BFB) de 60MW, queimando bagaço e parte do resíduo de uma cidade de 600.000 habitantes. Verificou-se que o resíduo que a cidade produz pode ser transformado em CDR que irá alimentar a caldeira como combustível auxiliar, produzindo energia elétrica de forma limpa e sustentável. Um parâmetro utilizado para se definir a quantidade máxima de CDR queimada na caldeira, foi o cloro específico, calculado pela razão entre o teor de cloro e o poder calorífico inferior (PCI) do combustível. Com base na literatura encontrada, limitou-se o cloro específico em 40 mg/MJ, para que não haja danos a integridade do equipamento. A combustão consorciada de bagaço de cana e CDR pode ser uma alternativa para o estado de São Paulo reduzir o problema da falta de aterros para descarte de resíduos e uma possibilidade para as usinas de açúcar e álcool produzirem energia elétrica por um período mais extenso no ano, economizando bagaço de cana.

Palavras chave: corrosão, aglomeração, deposição, combustíveis derivado de resíduos (CDR), leito fluidizado.

Página intencionalmente deixada em branco.

ABSTRACT

Sampaio, R.P., **Case study of the possible deleterious effects caused by refuse derived fuel (RDF) in boilers aimed at producing electric power burning mainly sugar cane bagasse.** 2014. 162 p. Thesis (MS) - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo – EESC/USP, Mechanical Engineering Department, São Carlos, SP, Brazil, 2014.

The state of São Paulo produces about 58,700 tons/day waste divided by its 645 municipalities in the vicinity of about 170 sugar and alcohol mills. Given this fact, the potential is evident to make the consortium use of these two fuels in power generation. This paper investigated the potential deleterious effects that the presence of chlorine, fluoride, sodium and potassium can bring the boilers focused on the production of electric power using bagasse and refuse derived fuel (RDF). A thorough search in the international literature with the view to possible deleterious effects on biomass boilers for power generation because of consortium use of residue in the boiler integrity aspect, particularly the role played by the elements chlorine, fluorine, sodium and potassium, and then a careful analysis of the results. This analysis was conducted through a case study, considering a bubbling fluidized bed (BFB) boiler of 60MW, burning bagasse and part of the residue of a city of 600,000 inhabitants. It was found that the residue that the city produces can be turned into RDF which will feed the boiler as an auxiliary fuel, producing electricity in a clean and sustainable manner. A parameter used to set the maximum amount of burned RDF in the boiler, was the specific chlorine, measured by the ratio between the chlorine content and the lower heating value (LHV) of the fuel. Based on the literature found, the specific chlorine was limited to 40 mg / MJ, so there is no damage to the integrity of the equipment. The consortium combustion of bagasse and RDF can be an alternative to the state of São Paulo reduce the problem of landfills for waste disposal and a possibility for the sugar and alcohol mills producing electric power for a longer period in the year, saving bagasse.

Keywords: corrosion, agglomeration, deposition, refuse derived fuel (RDF), fluidized bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Gráfico de temperatura por entropia com os ciclos de Carnot e Rankine indicados.....	11
Figura 2.2: Gráfico de temperatura por entropia mostrando um ciclo de Rankine com melhorias	12
Figura 2.3: Diagrama do circuito água e vapor de uma caldeira de um tubulão	13
Figura 2.4: Diagrama do circuito ar e gases de combustão de uma caldeira de um tubulão...	18
Figura 2.5: Vista lateral da caldeira mostrando a penetração dos bocais de ar secundários no interior da fornalha	19
Figura 2.6: Corte típico de um leito fluidizado borbulhante e no detalhe um injetor do leito.	22
Figura 2.7: Divisão dos resíduos sólidos conforme a origem, a partir da PNRS.	29
Figura 2.8: (A) CDR antes de ser densificado, (B) CDR densificado em forma de peletes, (C) CDR densificado em forma de briquetes para ser utilizado em gaseificação e (D) CDR densificado em forma de briquete para ser armazenado a longo prazo.....	36
Figura 2.9: Sistema típico de queima de resíduo pelo processo “mass-burning”	44
Figura 2.10: Sistema típico de queima de 100% CDR.....	49
Figura 2.11: Formas específicas de fusão e deformação das cinzas pela temperatura	57
Figura 2.12: Temperaturas de fusão das cinzas pela porcentagem de componentes básicos...	59
Figura 2.13: Localização das regiões de maior formação de escória e incrustação	60
Figura 2.14: Temperaturas de fusão de vários sais formados em caldeiras WTE. As temperaturas de líquido saturado e vapor superaquecido também estão indicadas para comparação.....	67

Figura 3.1: Sistema de água e vapor da caldeira em estudo	99
Figura 3.2: Sistema de ar e gases da caldeira em estudo	100
Figura 3.3: Volume de controle da caldeira	102
Figura 3.4: Diagrama entalpia x entropia, processo isentrópico de uma turbina a vapor	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação e descrição de acordo com a ASTM para o CDR	37
Tabela 2.2: Propriedades físicas e químicas para os CDRs de 2 a 4	38
Tabela 2.3: Análises imediatas de bagaço de cana e carvão típicos	41
Tabela 2.4: Poder calorífico superior e análise elementar de bagaço de cana e carvão típicos	42
Tabela 2.5: Poder calorífico superior e análise elementar de bagaço de cana e CDR típicos .	50
Tabela 2.6: Análise e temperatura de fusibilidade das cinzas de bagaço de cana e CDR típicos	51
Tabela 2.7: Combustíveis e proporções utilizadas nos testes	52
Tabela 2.8: Análises imediata e elementar de cada teste e o PCI base seca	52
Tabela 2.9: Análises imediata e elementar de cada combustível	54
Tabela 2.10: Análises imediata e elementar dos combustíveis	55
Tabela 2.11: Dados de combustíveis e da caldeira durante os testes	55
Tabela 2.12: Potencial de formação de escória para cinzas betuminosas e ligníticas	61
Tabela 2.13: Potencial de formação de incrustação para cinzas betuminosas.....	61
Tabela 2.14: Potencial de formação de incrustação para cinzas ligníticas	62
Tabela 2.15: Análises imediata e elementar do RSU	70
Tabela 2.16: Propriedades dos combustíveis.....	75
Tabela 2.17: Frações de metais pesados capturados pela areia do leito e no sistema de saída dos gases (%)	80
Tabela 2.18: Análises imediata e elementar dos combustíveis e propriedades das cinzas.....	81
Tabela 2.19: Resultados para variações no excesso de ar e aglomeração do leito	83
Tabela 2.20: Composições das amostras fundidas produzidas pelas variações de excesso de ar e aglomeração do leito	84

Tabela 2.21: Análises do aglomerado do leito	84
Tabela 2.22: Características da casca de trigo	89
Tabela 2.23: Características das cinzas (% em massa)	89
Tabela 2.24: Características das biomassas lenhosa (álamo) e herbácea (Brassica) e suas cinzas.....	91
Tabela 2.25: Balanço de massa das cinzas do teste com álamo.....	92
Tabela 2.26: Balanço de massa das cinzas do teste com brassica.....	93
Tabela 2.27: Temperaturas de fusibilidade das cinzas dos combustíveis	94
Tabela 2.28: Informações gerais sobre IRSU utilizados para amostragem	97
Tabela 2.29: Composições das cinzas de fundo e volante para cada incinerador.....	97
Tabela 3.1: Dados das correntes do volume de controle da caldeira	103
Tabela 3.2: Dados da equação estequiométrica da combustão do hidrogênio	104
Tabela 3.3: Energia interna da água para temperatura de 25°C.....	104
Tabela 3.4: Poder calorífico inferior para o bagaço e CDR.....	105
Tabela 3.5: Síntese dos dados para consumo de combustível, 100% bagaço e 100% CDR...106	
Tabela 3.6: Quantidades de cloro específico para o bagaço e o CDR	106
Tabela 3.7: PCI, teor de cloro e cloro específico da mistura para os quatro cenários, na base úmida.....	107
Tabela 3.8: Composição da mistura utilizada como combustível nos quatro cenários.....	108
Tabela 3.9: Composição e temperatura de fusibilidade das cinzas das misturas dos quatro cenários	110
Tabela 3.10: Índices de formação de escória (equação 2.12) e incrustação (tabela 2.14) para as cinzas ligníticas dos cenários atualizados	111
Tabela 3.11: Período de safra e entressafra para as usinas do estado de São Paulo	112

Tabela 3.12: Consumo de CDR e economia de bagaço para cada cenário	113
Tabela 3.13: Possível faturamento para o período de ganho de operação.....	113
Tabela 3.14: Propriedades do vapor de admissão da turbina	114
Tabela 3.15: Entropias para a pressão de admissão da turbina	116
Tabela 3.16: Entalpias para a pressão de descarga da turbina.....	117
Tabela 3.17: Propriedades para obtenção da potência da turbina.....	117
Tabela 3.18: Dados energéticos e consumo per capita no estado de São Paulo.....	118
Tabela 3.19: Número da população, total de resíduo coletado e a produção de resíduo per capita no estado de São Paulo para o ano de 2013	119
Tabela 3.20: Destinação final dos resíduos sólidos urbanos no estado de São Paulo para o ano de 2013	119
Tabela 3.21: Produção de resíduos e CDR pela cidade hipotética	120

Página intencionalmente deixada em branco.

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
B&W Volund	Babcock & Wilcox Volund
BEN	Balanco Energético Nacional
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
C&D	Construção e Demolição
CDE	Combustível Derivado de Embalagens
CDR	Combustível Derivado de Resíduo
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CFD	Computational Fluid Dynamics
CNEN	Conselho nacional de engenharia nuclear
CNQ	Combustível Não Queimado
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CSR	Combustível Sólido Recuperado
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HP	Horse Power
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IRSUs	Incineradores De Resíduos Sólidos Urbanos
LMI	Limite Máximo Inferior
LOI	Loss on Ignition
MAWP	Maximum Allowable Working Pressure
MP	Material Particulado
MSW	Municipal Solid Waste
MW	Mega Watt
MWe	Mega Watt elétrico
MWh	Mega Watt hora
MWt	Mega Watt térmico
NETEF	Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos
NIMBY	Not in my back yard
PAHs	Polycyclic aromatic hydrocarbon
PCDD	Polychlorinated-p-dibenzodioxins – Dibenzo-p-dioxinas policloradas (dioxinas)
PCDF	polychlorinated-p-dibenzofurans – Dibenzofuranos policlorados (furanos)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PFSB	Política Federal do Saneamento Básico
PGIRS	Plano de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos
PMTA	Pressão Máxima de Trabalho Admissível
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
ppb	partes por bilhão

ppm	partes por milhão
PVC	Policloreto de Vinila
RDF	Refused Derived Fuel
RI	Resíduos Industriais
RSD	Resíduos Sólidos Domiciliares
RSU	Resíduos Sólidos Urbano
SRPA	Sistema de Reconhecimento Precoce de Aglomeração
UNC	Unburnt Carbon
VOC	Volatile Organic Compounds
WTE	Waste-To-Energy

Página intencionalmente deixada em branco.

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
AlN	Nitreto de Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
Al ₂ Si ₂ O ₆	Silicato de alumínio
As	Arsênico
BaO	Óxido de bário
Br	Bromo
C	Carbono
Ca	Cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CaCl ₂ .2H ₂ O	Cloreto de cálcio dihidratado
CaCl ₂ .Ca(OH) ₂ .H ₂ O	hidróxido de cloreto de cálcio hidratado
CaCO ₃	Calcário
CaMg(CO ₃) ₂	Carbonato magnésio de cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
Cd	Cádmio
Cl ⁻	Íon de cloro
Cl	Cloro

CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
F	Flúor
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Trióxido de diferro
Fe ₂ S	Sulfeto de ferro
FeCl ₂	Cloreto de ferro II
FeCl ₃	Cloreto de ferro III
FeO	Óxido de Ferro
H	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HBr	Ácido bromídrico
HCl	Ácido clorídrico
(HC) _x	Material orgânico genérico
HF	Ácido fluorídrico
Hg	Mercúrio
HNO ₃	Ácido nítrico
K	Potássio
K ₂ O	Óxido de Potássio

$K_2O(SiO_2)_n$	Silicato de potássio
K_2SO_2	Hipossulfito de potássio
K_2SO_4	Sulfato de potássio
$KAlSi_2O_6$	Silicato de alumínio e potássio
$KAlSiO_4$	Ortossilicato de alumínio e potássio
KCl	Cloreto de Potássio
Mg	Magnésio
$MgCO_3$	Carbonato de magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
Mn	Manganês
MnO	Óxido de Manganês
MnO_2	Dióxido de Manganês
N	Nitrogênio
N_2	Nitrogênio
Na	Sódio
Na_2O	Óxido de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de Sódio
Na_2S	Sulfeto de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
Ni	Níquel
NO	Monóxido de nitrogênio
NO_x	Óxidos de nitrogênio
O	Oxigênio

O ₂	Oxigênio
P ₂ O ₅	Pentóxido de difósforo
Pb	Chumbo
PbCl ₂	Cloreto de chumbo
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Si	Silício
SiO ₂	Dióxido de Silício
Sn	Estanho
SnCl ₂	cloreto estanho
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Trióxido de enxofre
SO ₃	Trióxido de enxofre
SO ₄ ⁻²	Íon de sulfato
SO _x	Óxidos de enxofre
SrO	Óxido de estrôncio
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Zn	Zinco
ZnCl ₂	Cloreto de Zinco
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ix
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE SIGLAS	xxiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xxvii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
1.1. Energia.....	1
1.2. Combustível derivado de resíduo (CDR)	2
1.3. Objetivo	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Caldeiras.....	5
2.1.1. Histórico.....	5
2.1.2. Finalidade (função) de uma caldeira dentro de uma planta industrial	9
2.1.3. Partes de uma caldeira	13
2.1.4. Tipos de caldeiras	24
2.2. Resíduos Sólidos	25
2.2.1. Introdução ao resíduo sólido brasileiro	25
2.2.2. Introdução ao resíduo sólido mundial	30
2.2.3. Combustível Derivado de Resíduo (CDR)	34
2.2.4. Caldeiras que queimam resíduos	38
2.3. Combustão	40
2.3.1. Definições	40

2.3.2. Combustão de resíduos	44
2.4. Deposição.....	56
2.5. Corrosão.....	63
2.5.1. Compostos clorados.....	71
2.5.2. Compostos de metais pesados	79
2.6. Aglomeração.....	83
2.6.1. Queima de carvão	83
2.6.2. Queima de biomassa	86
2.6.3. Queima de resíduo sólido	95
3. ESTUDO DE CASO.....	99
3.1. Dados gerais da caldeira	99
3.2. Metodologia do estudo de caso.....	100
3.3. Procedimento do estudo de caso	101
3.4. Resultados e Discussões	102
3.4.1. Consumo de combustível.....	102
3.4.2. Cloro específico	106
3.4.3. Substituições de bagaço por CDR	107
3.4.4. Emissões atmosféricas	111
3.4.5. Extensão do tempo de operação	112
3.4.6. Produção de energia elétrica da caldeira	114
3.4.7. As substituições em termos de energia elétrica	117
3.4.8. As substituições em termos de resíduo domiciliar	119
4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	121
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

1. INTRODUÇÃO

1.1. Energia

A matriz energética brasileira é predominantemente hidroelétrica, pois considera o grande potencial hidráulico das bacias fluviais nacionais e o baixo custo operacional destas usinas. Dados do Ministério de Minas e Energia sobre o balanço energético anual de 2014 com o ano base de 2013 indicam que 70% de toda energia gerada no país é hidráulica (BRASIL, 2014).

A pouca diversificação na produção de energia elétrica deixa o Brasil vulnerável durante os períodos de estiagem, como foi visto no início de 2014 onde o país passou por um longo período de seca e os reservatórios das usinas chegaram a níveis críticos, ocasião em que a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) liberou o aumento do spot no megawatt/hora (MWh) para R\$ 822,83 (BATISTA, 2014). Este valor alto para o MWh deve-se ao fato da escassez de energia elétrica no país, acompanhado pela dificuldade de planejamento a longo prazo para o setor elétrico.

De acordo com a Secretária do Estado de São Paulo, em seu relatório de maio de 2014 o país produziu 130.351 MWh de energia e o Estado de São Paulo produziu 16 % deste total. Desses dezesseis por cento, 7.246 MWh foram produzidos por termoelétricas. O estado tem, em proporções menores, a mesma dependência e vulnerabilidade referente às usinas hidrelétricas que o país possui.

O Brasil apresenta várias outras fontes de energia limpa, que não seja a energia hidráulica, que poderiam ser acrescentadas à matriz energética nacional para aliviar a dependência e a vulnerabilidade do setor energético em relação às hidrelétricas. Algumas das energias limpas que poderiam ser utilizadas são: solar, eólica e os biocombustíveis, entre estes se destaca o bagaço de cana de açúcar.

Há algumas décadas atrás a maioria das usinas de açúcar e álcool via como um problema de difícil solução um dos resíduos finais de sua produção, o bagaço de cana de açúcar. Uma solução para este acúmulo de bagaço nos pátios foi a queima deste no interior das caldeiras existentes nas usinas. Deste modo as usinas se tornaram autossuficientes em energia, porém esta energia era produzida com baixa eficiência térmica e não havia excedente.

Em 2001, quando o Brasil passou por uma crise energética, foi discutido e proposto à utilização da energia elétrica proveniente da combustão do bagaço de cana de açúcar, consequentemente algumas poucas usinas passaram por reformas para se adequarem e produzir mais energia e, desta forma, alteraram sua receita para açúcar, álcool e energia elétrica. É importante ressaltar que a imensa maioria das unidades de médio e pequeno porte não aderiram à produção e exportação de energia (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – Conab, 2011) e estas unidades poderiam beneficiar em muito a matriz energética tanto do estado de São Paulo quanto do Brasil, caso o fizessem.

Atualmente as usinas já não apresentam mais a abundância de bagaço que existia antigamente e muitas unidades são obrigadas a interromperem a produção de energia elétrica na entressafra por falta de bagaço. Hoje, o bagaço já não é mais visto como resíduo e sim como matéria prima para a produção de energia limpa.

A escassez de bagaço fez com que as usinas procurassem um combustível capaz de substituir o bagaço, entre eles palha da cana, capim elefante, combustível derivado de resíduo (CDR) ou excremento de frango entre outros.

O problema de energia no Brasil se agrava, pois o recurso hídrico está praticamente esgotado, e embora as termoeletricas estejam participando da produção, ainda não é o suficiente para suprir toda a demanda. No entanto, existe um combustível pouco utilizado no país, o resíduo sólido. Este pode ser queimado em caldeiras dedicadas, requerendo uma tecnologia de alto custo de investimento, ou na forma de CDR (combustível derivado de resíduo) misturado à biomassa em equipamentos convencionais.

O resíduo bruto, tão utilizado na Europa, Japão e América do Norte, poderia também ser queimado aqui, em uma mistura com o bagaço de cana-de-açúcar ou outra biomassa, possibilitando assim, a queima de um combustível problemático em um equipamento convencional.

1.2. Combustível derivado de resíduo (CDR)

A produção de CDR é mundialmente difundida, um grande número de empresas detém o conhecimento de diversos processos para realizar esta transformação no resíduo para possibilitar um resultado melhor na utilização energética. No estado de São Paulo, ele é

produzido ainda de forma incipiente a partir de resíduo industrial e domiciliar ou misto. O processamento do lixo é feito através de um equipamento composto pelas seguintes etapas:

- Trituração primária: rasga saco.
- Tambor rotativo: eliminação de materiais úmidos e pesados.
- Separação de metais ferrosos (maioria dos metais ferrosos retirados são aço e ferro).
- Separação de metais não ferrosos (maioria dos metais não ferrosos retirados são alumínio, latão e cobre).
- Trituração principal.
- Separação aerodinâmica: utilização de um soprador para separar o CDR mais leve do CDR mais pesado.
- Trituração final.

O CDR pode ser uma alternativa viável para substituição da biomassa convencional, pois tem poder calorífico inferior (PCI) bom, baixo teor de metais, moderado teor de cloro e propriedades adequadas para o manuseio, entre outras, que o habilitam para uso na produção de vapor e energia, dependendo da tecnologia de combustão aplicada.

A transformação do resíduo em CDR homogeneíza a umidade, melhora a distribuição de tamanhos, reduz o cloro e conseqüentemente alguns problemas relacionados à corrosão, tornando mais fácil o manuseio deste combustível e menos agressivo ao equipamento.

A substituição de uma fração de bagaço por CDR deve ser feita de maneira criteriosa, pois se sabe que a queima de resíduo libera poluentes altamente tóxicos que podem causar problemas graves à saúde da população. Dentre estes poluentes encontram-se as dioxinas (PCDD), furanos (PCDF), e [...] os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) que possuem efeito carcinogênico (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB, 2009).

O teor moderado de cloro (Cl), a presença de flúor (F) e de outros elementos como o cálcio (Ca) e o sódio (Na) no CDR, pode causar deposições e corrosões no interior do equipamento de combustão, por isso a necessidade de um monitoramento rigoroso durante a combustão de CDR, mesmo que a quantidade de combustível utilizado seja pequena. O potássio (K) e o sódio (Na) contidos na composição do CDR também devem ser quantificados e qualificados antes da queima, pois uma adição excessiva e sem controle destes elementos pode iniciar a formação de pequenos aglomerados ou pedras e se não houver uma

interferência para correção poderá ocorrer à sinterização de todo o material sobre a grelha ou leito, ocasionando a parada emergencial do equipamento para evitar danos com dimensões maiores.

Testes visando os parâmetros ambientais já foram executados de forma criteriosa, sem problemas operacionais para os equipamentos e os resultados apresentados foram bastante satisfatórios (PAGLIUSO, 2013 – em elaboração) ⁽¹⁾. Este procedimento de sucesso do ponto de vista ambiental abre novas opções de estudo, visando agora a integridade do equipamento.

O estado de São Paulo é formado por 645 municípios que produzem cerca de 58.700 t/dia de resíduos com uma taxa de produção de resíduo por habitante de 1,346 kg/dia, segundo o Panorama de Resíduos Sólidos de 2013 publicado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE. Em paralelo, existem cerca de 170 usinas de açúcar e álcool espalhadas pelo estado. Estes dois fatores abrem um potencial significativo para a queima de parte deste resíduo transformado em CDR em mistura com bagaço de cana de forma distribuída em todo o estado de São Paulo.

1.3.Objetivo

Dado o fato que o estado produz cerca de 58.700 t/dia de resíduos dividido pelos seus 645 municípios nas vizinhanças de aproximadamente 170 usinas de açúcar e álcool. Diante deste fato, é evidente o potencial para se fazer o uso consorciado destes dois combustíveis na geração de energia.

Este trabalho pretende investigar os possíveis efeitos deletérios que a presença de cloro, flúor, sódio e potássio possam trazer nas caldeiras voltadas para a produção de energia elétrica que utilizam a mistura bagaço e CDR. Como não se dispõe de dados no Brasil, será feita uma busca criteriosa na literatura internacional especializada no sentido de identificar possíveis efeitos deletérios em caldeiras de biomassa que possam ser causados pela adição de CDR.

⁽¹⁾PAGLIUSO, J.D. Trabalho em elaboração. Aguardando definição para publicação

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Caldeiras

2.1.1. Histórico

Heron, grego, matemático, físico, que vivia em Alexandria desenvolveu a primeira máquina a vapor que se tem registro, no primeiro século da era cristã. A máquina consistia de um caldeirão com água colocado em cima de uma lareira. Esse caldeirão era ligado por dois tubos retos que alimentavam uma câmara esférica oca, através de tubos curvados de 90°. Quando a água era aquecida atingindo o ponto de ebulição, o vapor se dirigia para a câmara através dos tubos e era expelido pelos tubos curvados, fazendo com que a esfera se movesse em torno do seu próprio eixo. Este dispositivo foi chamado de eolípila de Heron. (STEAM, 2005).

A ideia de Heron de produzir vapor e através dele movimentar a esfera não foi muito bem utilizada na época. No início de 1600, Giovanni Branca, italiano, engenheiro, com base na eolípila de Heron, canalizou o vapor e o direcionou para uma roda. Com a pressão do vapor na roda, esta se movia em torno do seu próprio eixo, a partir desta ideia começou o desenvolvimento para as turbinas a vapor (STEAM, 2005).

Em 1680 na França, Denis Papin, médico, físico, inventou um digestor a vapor para processamento de alimentos, usando uma caldeira de alta pressão. Para evitar explosões, Papin acrescentou um dispositivo para controlar o aumento desenfreado da pressão, que é o registro da primeira válvula de segurança utilizada. Também criou a primeira caldeira com fornalha interna que está documentado (STEAM, 2005). Em 1690, Papin desenvolveu um equipamento utilizando o princípio de aquecimento da água até total transformação para vapor para bombear a água. O equipamento era bastante simples, constituído por um pistão dentro de um cilindro, que ficava sobre uma fonte de calor e no qual continha uma pequena quantidade de água em seu interior. Com o calor, a água era aquecida se transformando em vapor, a pressão do vapor movimentava o pistão para cima. A fonte de calor era removida, fazendo com que o vapor condensasse, virando água. Essa alternância de fase dentro do

cilindro proporcionava em seu interior um vácuo parcial (pressão abaixo da atmosférica), tornando possível que a pressão atmosférica empurrasse o pistão para baixo ⁽²⁾.

A primeira máquina a vapor comercialmente bem sucedida foi patenteada por Thomas Savery, mecânico inglês, em 1698. Tratava-se de um equipamento que bombeava água utilizando vapor. A indústria de mineração necessitava muito desta invenção para retirar a água das minas alagadas, porém a altura máxima de bombeio era limitada pela pressão da caldeira e dos outros vasos de pressão constituintes da máquina a vapor de Savery. John Desaguliers melhorou o equipamento de Savery implantando a válvula de segurança de Denis Papin e um jato interno para a condensação do ciclo da água (STEAM, 2005).

Thomas Newcomen, ferreiro inglês, e seu assistente John Cawley adaptaram as sugestões de Papin em uma máquina prática. Após anos de experimentos, obtiveram sucesso em 1711 (STEAM, 2005). Nessa máquina, o vapor gerado na caldeira era encaminhado para um cilindro localizado sobre a caldeira. Um pistão era puxado para cima através de um contrapeso. Quando o cilindro ficava cheio de vapor, empurrava o pistão para cima, então era injetada água nele, para condensar o vapor. Isso reduzia a pressão dentro do cilindro (criando um vácuo parcial) e tornava possível que o pistão fosse empurrado para baixo pela pressão atmosférica. Um balancim era ligado a uma haste que levantava o êmbolo quando o pistão se movia para baixo. O vácuo resultante retirava a água de poços de minas inundados ⁽²⁾. A caldeira utilizada por Newcomen era conhecida como Haycock (STEAM, 2005).

Os conceitos técnicos apresentados até aqui necessitavam ser ainda mais aperfeiçoados para caldeiras de altas pressões, resultando em equipamentos mais confiáveis e resistentes. Basicamente a evolução das caldeiras a vapor ocorreu paralelamente com a evolução das turbinas a vapor. (STEAM, 2005).

No final de 1700, James Watt, escocês, engenheiro e mecânico, notou que a máquina a vapor de Newcomen era extremamente ineficiente, pois se perdia muito calor ao vaporizar a água e condensar o vapor no mesmo vaso de pressão (cilindro com êmbolo). Watt desenvolveu um condensador separado e isolou a caldeira para melhorar a eficiência da máquina. Evidências indicam que foi ele quem introduziu a caldeira vagão (em inglês “waggon boiler”), que recebeu este nome devido a sua forma. (STEAM, 2005). Ele estabeleceu a medida “horsepower (HP)”, calculando que um cavalo poderia levantar 550 lb

⁽²⁾ Disponível em: <http://www.fluidcontrols.com.br/site/upload/pdf/Historia_do_Vapor.pdf>. Acesso em: 13 novembro 2014.

(249 kg) de massa a uma distância de 1 pé (0,3 m) em um segundo, ou o equivalente a levantar 33.000 lb (14.969 kg) de massa a uma distância de 1 pé (0,3 m) em um minuto (STEAM, 2005). Também criou e patenteou a máquina rotativa de ação dupla, na qual o vapor era enviado para ambos os lados do pistão, produzindo um movimento de cima para baixo. Esta invenção possibilitou prender uma manivela ao pistão ou a um conjunto de engrenagens para produzir um movimento rotativo. Desta forma possibilitou girar rodas de carroças ou pás de navios ⁽²⁾. As invenções de Watt servem para acelerar a Revolução Industrial e serve de base para a mecanização de toda a indústria ⁽³⁾.

Engenheiro construtor de ferrovias, o inventor inglês, Richard Trevithick, observou que muitos problemas com os sistemas de bombeamento de minas eram devido à capacidade da caldeira. Em 1804, sua primeira caldeira com uma pressão mais elevada foi feita de ferro fundido – a primeira construída com material diferente de cobre – constituída por uma casca cilíndrica e extremidade côncava (STEAM, 2005).

Com a Revolução Industrial acontecendo, surgiu a necessidade de caldeiras maiores, em capacidade e pressão, ou lidar com a operação de várias unidades menores ao mesmo tempo dentro de uma planta. Os engenheiros sabiam que quanto mais tempo os gases de combustão ficassem em contato com a superfície de troca térmica, maior seria a capacidade e a eficiência da caldeira. Para tornar o sistema amplamente aplicável à indústria, os pesquisadores de máquinas térmicas começaram a pensar em termos de economia de combustível (STEAM, 2005).

Constatando que a metade de todo o calor proveniente do fogo era perdido pelo curto tempo de contato dos gases de combustão com a superfície de aquecimento da caldeira, o Dr. John Allen, pode realizar o primeiro cálculo de eficiência de caldeira, em 1730 (MILLER, 2005). Para diminuir esta perda, Allen desenvolveu uma fornalha interna com um duto para a saída dos gases de combustão, enrolado por serpentinas que continham água em seu interior. Desenvolvimentos posteriores mostraram que o único tubo de saída de gases foi substituído por um feixe de tubos para aumentar a superfície de troca térmica. O projeto da caldeira fogotubular ou flamotubular teve início por volta de 1870 (STEAM, 2005)

O projeto das caldeiras fogotubulares foi limitado à capacidade e pressão, pois a

⁽²⁾ Disponível em: <http://www.fluidcontrols.com.br/site/upload/pdf/Historia_do_Vapor.pdf>. Acesso em: 13 novembro 2014.

⁽³⁾ Disponível em: <<https://br.answers.yahoo.com/question/index?qid=20100713174141AAoFuCO>>. Acesso em: 13 novembro 2014.

necessidade industrial tendia para caldeiras cada vez maiores e com pressões mais altas. O crescimento do número de vítimas de acidentes com este tipo de equipamento, fez com que os estudiosos começassem a desenvolver equipamentos que proporcionassem uma capacidade maior e ao mesmo tempo diminuíssem o número de acidentes, iniciava-se o projeto das caldeiras aquatubulares, ou seja, água circulando dentro dos tubos.

Em 1766, William Blakey aplicando uma melhoria na máquina a vapor de Savery, inclui um aspecto de gerador de vapor. Blakey deu o primeiro passo para o desenvolvimento das caldeiras aquatubulares. O primeiro projeto de uma caldeira aquatubular bem sucedido, foi o de James Rumsey, inventor americano, que patenteou vários tipos de caldeiras em 1788. Na mesma época John Stevens, também americano inventou uma caldeira constituída de um grupo de pequenos tubos fechados em uma extremidade e ligados a um reservatório central na outra extremidade. Este tipo de caldeira foi utilizado em barcos a vapor que atravessavam o rio Rudson nos Estados Unidos (STEAM, 2005).

Em 1822, Jacob Perkins construiu a caldeira predecessora das caldeiras sem tubulão. Uma quantidade de barras de ferro fundido com furos longitudinais foi disposta em três camadas sobre o fogo, ligando as extremidades do lado de fora da fornalha com uma série de tubos curvados. A água era alimentada na camada superior com o auxílio de uma bomba e o vapor superaquecido era descarregado no nível inferior da câmara de coleta (STEAM, 2005).

Mudanças importantes ocorreram no projeto e fabricação durante a década de vinte (1920). A necessidade de aumentar a capacidade das estações geradoras de energia fez com que o número de caldeiras aumentasse bem como o tamanho delas. Para conseguir aumentar o tamanho da caldeira era necessário aumentar a taxa volumétrica de combustão, que foi alcançada utilizando carvão pulverizado. A exploração total deste combustível só foi possível com o uso concomitante das fornalhas refrigeradas a água. Estas fornalhas eliminaram o problema da rápida deterioração das paredes de refratário devido à escória (cinza fundida). Além disso, este novo projeto diminuiu a temperatura de saída dos gases da fornalha, e assim reduziu a incrustação (acúmulo de cinzas) em superfícies de aquecimento de passe convectivo para níveis controláveis (STEAM, 2005). A primeira planta que queimou lixo urbano como combustível foi instalada em Notthingam na Inglaterra, em 1874. Nos Estados Unidos a primeira instalação de incinerador foi em Governors Island em 1885 ⁽⁴⁾

⁽⁴⁾ Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Waste-to-energy>>. Acesso em: 13 novembro 2014.

2.1.2. Finalidade (função) de uma caldeira dentro de uma planta industrial

A norma brasileira responsável por regulamentar e fiscalizar caldeiras define que caldeiras a vapor são equipamentos destinados a produzir e acumular vapor sob pressão superior a pressão atmosférica, utilizando qualquer fonte de energia. Refervedores e equipamentos similares não estão definidos como caldeiras (NORMAS REGULAMENTADORAS – NR, 2008).

Por trabalharem acima da pressão atmosférica, para garantir uma operação segura sem riscos de acidentes todo equipamento tem definido pelo fabricante uma Pressão Máxima de Trabalho Admissível (PMTA) ou em inglês “Maximum Allowable Working Pressure” (MAWP). Esta pressão é determinada utilizando valores admissíveis das tensões dos materiais, padrões do fabricante para o projeto e dimensões designadas pela norma de projetos regulamentadora. A pressão informada é sempre a pressão medida, ou seja, a pressão acima da pressão atmosférica (AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS – ASME, 2010).

Os projetos de caldeiras seguem o que está estabelecido na secção I do Código ASME, que apresenta várias secções, mas apenas a secção I se refere ao projeto de caldeiras.

No Brasil, as caldeiras são classificadas com relação a sua pressão de trabalho. As pertencentes à categoria “A” apresentam pressão de operação igual ou superior a 1960 kPa (19,98 kgf/cm²), a categoria “C” é definida para as caldeiras cuja pressão é igual ou inferior a 588 kPa (5,99 kgf/cm²) e a categoria “B” são todas as caldeiras que não se enquadram nas categorias anteriores (NR, 2008).

Para que ocorra a geração de vapor, a água troca calor, através de superfícies radiantes, feixes convectivos, com o combustível queimado no interior da fornalha.

As caldeiras estão presentes em vários segmentos da indústria, como, alimentício, açúcar e álcool, papel e celulose, siderúrgico, mineração, petroquímico, madeireiro, fabricante de pneus, entre outros. A função principal das caldeiras é a geração de vapor para alimentar os processos de cada setor. No entanto, com a energia elétrica ficando cada vez mais cara e escassa no país, alguns segmentos também utilizam as caldeiras para cogeração de energia elétrica, se livrar de alguns resíduos indesejáveis na planta, recuperar um componente importante para o processo e/ou recuperar um calor desperdiçado.

Um ciclo de potência é definido como um sistema de geração de potência através de uma energia de entrada, de um combustível (fóssil, biomassa, líquido ou gasoso), nuclear, eólica ou solar (MORAN, SHAPIRO, 2009). Um sistema simples de potência é composto por um gerador de vapor, uma turbina, um gerador elétrico e um condensador. (MORAN, SHAPIRO, 2009). A água alimentada na caldeira evapora com a energia trocada com o combustível, produzindo vapor, que passa por uma turbina, produzindo um trabalho, que alimenta um gerador elétrico transformando energia mecânica em energia elétrica. O vapor extraído da turbina passa por um condensador para retornar para a caldeira com o auxílio de uma bomba.

Para se calcular a eficiência de um ciclo de potência, utiliza-se o ciclo de Rankine com algumas simplificações e considerações. Trata-se de um ciclo termodinâmico que modela o sistema formado pela caldeira, turbina, condensado e bomba (MORAN, SHAPIRO, 2009). O ciclo de Rankine tem como base, quatro processos apresentados a seguir:

Processo 1–2: Expansão adiabática reversível (expansão isentrópica) ocorre na turbina.

Processo 2–3: Transferência de calor isobárica (pressão constante) ocorre no condensador.

Processo 3–4: Bombeamento adiabático reversível (bombeamento isentrópico) ocorre na bomba de alimentação da caldeira.

Processo 4–1: Transferência de calor isobárica (pressão constante) ocorre na caldeira.

Considerando ainda que as variações de energias, cinética e potencial, são desprezíveis (VAN WYLEN, SONNTAG, BORGNAKKE, 1995), estes processos podem ser representados na figura 2.1, pelos pontos 1-2-3-4-1.

Figura 2.1: Gráfico de temperatura por entropia com os ciclos de Carnot e Rankine indicados. Fonte: MORAN, SHAPIRO, 2009.

Outro ciclo que pode ser utilizado para representar um sistema de potência é o ciclo de Carnot, indicado na figura 2.1 pelos pontos 1-2-3'-4'-1. Durante todos os processos deste ciclo o fluido de trabalho deve se manter na região de saturação, líquido – vapor. As transferências de calor ocorridas na região de saturação são isobáricas (pressão constante) e também são isotérmicas (temperatura constante). Caso ocorra uma variação de pressão na caldeira ou no condensador o ciclo não poderá ser definido como ciclo de Carnot (VAN WYLEN, SONNTAG, BORGNACKKE, 1995).

O ciclo de Rankine apresenta uma eficiência menor que o ciclo de Carnot, mas o primeiro é o ideal para representar um ciclo de potência real, por três motivos. A figura 2.1 será referenciada para melhor entendimento. A primeira vantagem é o bombeamento. O estado 3' é uma mistura líquido e vapor, é muito difícil projetar uma bomba para operar com êxito nestas condições. É muito mais fácil condensar todo o vapor e bombear apenas líquido (ponto 3, na figura 2.1), como sugerido no ciclo de Rankine. A segunda razão envolve o superaquecimento do vapor na saída da caldeira (ponto 1, na figura 2.1). No ciclo de Carnot para haver um superaquecimento do vapor é necessário que este processo ocorra a uma temperatura constante, portanto, ocorre a redução da pressão. Isso significa que a troca de calor deve ocorrer durante a expansão (na turbina), o que também é muito difícil de conseguir na prática (VAN WYLEN, SONNTAG, BORGNACKKE, 1995). O terceiro motivo é a troca de calor dos gases quentes da combustão com o fluido de trabalho, a uma pressão aproximadamente constante. Para se utilizar a energia liberada pelo combustível completamente, os gases deveriam ser resfriados tanto quanto possível. Este processo de

aquecimento está representado nos pontos 4 – 4', mas a troca térmica fica abaixo da temperatura máxima (MORAN, SHAPIRO, 2009), pois quando se condensa os gases eles se tornam muito corrosivos.

Para aumentar a eficiência do ciclo de Rankine, atualmente utiliza-se uma série de processos dentro de um mesmo ciclo. Estes processos podem ser a utilização de um aquecedor na alimentação da água da caldeira (também conhecido como ciclo regenerativo), aumento de temperatura e pressão do vapor de saída da caldeira, diminuição da pressão do condensador, reaquecimento da água de alimentação e cogeração de energia.

Um ciclo de potência simples e muito utilizado em usinas, fábricas de papel e celulose, indústria alimentícias, entre outras, é composto pelos seguintes processos: aquecimento da água de alimentação da caldeira (do ponto 4 para o ponto 5), aumento da temperatura e pressão do vapor de saída da caldeira (ponto 1), redução da pressão do condensador (do ponto 2 para o ponto 3) e cogeração de energia, a figura 2.2 exemplifica um sistema de potência deste tipo.

Figura 2.2: Gráfico de temperatura por entropia mostrando um ciclo de Rankine com melhorias.

O aquecimento do fluido de trabalho antes de entrar na caldeira (do ponto 6 para o ponto 7) propicia um aumento na temperatura média de acréscimo de calor, e assim, aumenta a eficiência do ciclo. O aumento da temperatura e pressão fornece uma energia adicional para a turbina e melhorando a eficiência e reduzindo o problema do baixo título para do vapor na

saída da turbina (o título não deve ultrapassar 90% para não interferir na operação da turbina). A diminuição da pressão do condensador esta diretamente ligada ao aumento da pressão e temperatura do vapor, pois com essa redução, o título da mistura diminui consequentemente essa redução fica limitada aos 90%, para que não ocorram problemas operacionais. A cogeração utiliza o vapor para produzir energia, quando a temperatura e pressão do vapor são maiores para garantir uma eficiência maior do ciclo e encaminha um vapor de menor pressão e temperatura para satisfazer as necessidades do processo fabril, aproveitando o máximo possível do calor liberado pelo combustível (MORAN, SHAPIRO, 2009).

2.1.3. Partes de uma caldeira

Toda caldeira é compreendida por dois sistemas de fluxos, circuito do fluido de trabalho, para este caso, água e vapor e circuito ar e gases, responsável pela liberação de energia do combustível, as figuras 2.3 e 2.4 ilustram os respectivos circuitos. Primeiramente será descrito o circuito água e vapor.

Figura 2.3: Diagrama do circuito água e vapor de uma caldeira de um tubo.

Uma planta que tenha em sua instalação uma caldeira, também deve apresentar uma estação de captação e tratamento de água, antes de utilizá-la no processo fabril ou na cogeração, após este tratamento observa-se a trajetória da água até o final de sua transformação em vapor, na figura 2.3.

A água tratada, através de processos de abrandamento ou desmineralização, entra no desaerador, para a remoção do oxigênio dissolvido com auxílio de vapor ligeiramente superaquecido e produtos químicos sequestrantes de oxigênio, que entram no tanque pulmão através de flautas (tubos perfurados longitudinalmente). A água fica armazenada no tanque pulmão a fim de absorver possíveis intercorrências de processo. A água de alimentação da caldeira é bombeada para o economizador, através de bombas centrífugas de múltiplos estágios, onde troca calor com os gases de combustão e segue para o tubulão.

O tubulão é constituído por tubos internos (flautas) para distribuir uniformemente a água de alimentação, produtos químicos e descartar parte desta água através da descarga contínua. A água do tubulão é encaminhada para a região inferior da fornalha, onde estão presentes os coletores. Com o calor recebido da queima do combustível a água evapora ainda no interior das paredes da fornalha e retorna ao tubulão já na fase vapor. Este mesmo procedimento é observado no feixe tubular. No caso das caldeiras de um tubulão, a água é alimentada na região inferior do feixe, e depois de evaporada retorna ao tubulão.

Este vapor saturado, proveniente das paredes da fornalha e do feixe tubular, passa por secadores ainda no interior do tubulão, para garantir que não haverá arraste de moléculas de água para o superaquecedor (também chamado apenas de super), no caso mais extremo e preocupante para a turbina, e assegurar que a água que alimentará a fornalha será isenta de vapor.

Este trajeto percorrido pela água até se tornar vapor sem a utilização de uma bomba é chamado de circulação natural. Na circulação natural, a gravidade ajuda o fluido a descer até a fornalha, e o calor recebido dela faz com que a água mude para a fase vapor e retorne ao tubulão (STEAM, 2005). Uma determinada quantidade de água circula várias vezes no interior da caldeira antes de ir para o tubulão, este fato recebe o nome de taxa de circulação.

No superaquecedor o vapor é novamente aquecido, e para controlar a temperatura de saída utiliza-se um dessuperaquecedor (também chamado apenas de dessuper), que injeta água para abaixar a temperatura do vapor, que é novamente encaminhado para o passe mais

quente do superaquecedor. O trocador de calor antes do dessuper é chamado de superaquecedor primário e o último passe de aquecimento é chamado de superaquecedor secundário. Em termos gerais, são permutadores de calor de uma fase simples, com o vapor que flui no interior dos tubos e o gás de combustão passando no exterior, geralmente em fluxo cruzado. O dessuper pode utilizar água de alimentação da caldeira ou condensado do vapor saturado do tubulão obtido de um trocador casco-tubo.

O economizador, tubulão, feixe tubular, paredes da fornalha, superaquecedor e dessuperaquecedor são conhecidos como partes de pressão da caldeira, ou seja, todos estes equipamentos trabalham sob pressão, portanto devem ser projetados de acordo com o código ASME. Todos eles são construídos conforme ASME Secção I, apenas o desaerador é projetado segundo o ASME Secção VIII, pois segundo este código é um equipamento que trabalha sob pressão, mas não faz parte da caldeira, e por isso é definido como vaso de pressão.

O desaerador é um equipamento fundamental para uma melhor operação e aumento da vida útil da caldeira, pois retira da água de alimentação o oxigênio e outros gases dissolvidos. São projetados para deixar na água o máximo de sete partes por bilhão (ppb) de oxigênio na água em massa. A desaeração da água ocorre através da pulverização da água sobre um conjunto de bandejas dispostas de maneira a fazer o fluxo de água se chocar contra estas bandejas e ter um contato direto com o vapor, removendo os gases indesejáveis por insolubilidade na água ou por arraste através do vapor. Para melhorar ainda mais esta limpeza da água de alimentação são adicionados sequestrantes de oxigênio.

Depois de desaerada, a água é encaminhada para o economizador através de bombas centrífugas de múltiplos estágios.

O economizador é um trocador de calor utilizado para recuperar a energia dos gases de combustão que é alta na saída do feixe tubular da caldeira. A temperatura da água aumenta antes de entrar no tubulão de vapor. Este recuperador é formado por um feixe de tubos que apresenta um arranjo de serpentinas horizontais paralelas, o fluxo de água no interior dos tubos é na direção contrária ao fluxo dos gases. O espaçamento entre os tubos é tão estreito quanto possível para promover maior transferência de calor, permitir a limpeza adequada e manter a perda de carga do lado dos gases no seu limite. De um modo geral, não é comum a produção de vapor dentro dos economizadores (STEAM, 2005).

O tubulão de vapor, ou simplesmente tubulão, é um grande cilindro na parte superior da caldeira, no qual o vapor saturado é separado a partir da mistura de vapor-água deixando os tubos da caldeira. É fabricado a partir de chapas espessas de aço laminado prensadas em calandras. Possibilita o armazenamento de água para acomodar pequenas alterações na demanda de vapor da fábrica (STEAM, 2005). Um dispositivo de segurança essencial em uma caldeira é a válvula de segurança instalada no tubulão. A válvula de segurança abre automaticamente quando a pressão do lado da entrada da válvula sobe além da pressão predeterminada, descarregando o fluido, no caso vapor na atmosfera. Quando a pressão diminui para o valor prescrito, a válvula se fecha automaticamente.

Se a superfície de transferência de calor na fornalha não for suficiente para gerar vapor saturado necessário para a utilização final, é adicionado um banco adicional de tubos permutadores de calor, chamado de feixe tubular. Isto é necessário em caldeiras pequenas com pressão baixa e caldeiras industriais, mas não é muitas vezes necessário em caldeiras de utilidade, que trabalham em alta pressão ou acima da pressão crítica. Este feixe tubular pode ser composto pelo tubulão de vapor interligados por um conjunto de tubos a um segundo cilindro na parte inferior, chamado de tubulão inferior ou tubulão de lama, recebe este nome porque este é o lugar onde os sedimentos encontrados na água da caldeira se acumulam (STEAM, 2005). Em caldeiras de apenas um tubulão, o feixe de tubos é interligado ao tubulão através de coletores e recebe água através dos downcomers, tubos de interligação do tubulão com os coletores das paredes da fornalha.

Os superaquecedores e reaquecedores são especialmente concebidos de conjuntos de serpentinas em paralelo que aumentam a temperatura do vapor saturado. Estes componentes críticos são fabricados a partir de material de aço liga, devido à sua alta temperatura de operação. Eles são normalmente configurados para ajustar as temperaturas de saída, tomadas de controle de vapor, manter a temperatura do metal dentro dos limites aceitáveis, e controlar a perda de pressão de fluxo de vapor. A principal diferença entre os superaquecedores e reaquecedores é a pressão de vapor. Os reaquecedores operam em uma pressão bem mais baixa que os superaquecedores. (STEAM, 2005).

O componente mais utilizado para controlar a temperatura de saída do vapor é chamado de dessuperaquecedor. Em caldeiras de utilidades, o dessuperaquecimento pode ocorrer com injeção direta de água ou vapor de baixa temperatura para controle dinâmico devido à sua resposta rápida. Eles são especialmente concebidos para resistir ao choque

térmico e são frequentemente localizados na entrada do superaquecedor ou entre secções do superaquecedor para melhor controlar as temperaturas do metal exteriores destes trocadores de calor (STEAM, 2005).

O circuito de ar e gases é composto por ventiladores, pré-aquecedor de ar, a caldeira, o interior da fornalha, os removedores de pó e chaminé. Este circuito está ilustrado na figura 2.4.

O ar de combustão é dividido em duas correntes, uma denominada “ar primário” e a outra de “ar secundário”.

O ar primário passa pelo pré-aquecedor de ar e entra na fornalha pela região inferior, abaixo do grelhado ou leito fluidizado, com o auxílio do ventilador de ar primário. Esta parcela de ar é responsável por iniciar o processo de queima do combustível em condições substequiométricas.

O ar secundário também passa pelo pré-aquecedor de ar antes de entrar na fornalha acima do nível do grelhado. O ar é inflado na fornalha através de bocais instalados em paredes opostas, isto é, ou nas paredes laterais, ou na parede frontal e traseira. Estes bocais são responsáveis por aumentar a turbulência no interior da fornalha através de uma penetração maior do que 50% da distância entre as paredes instaladas, melhorando o término da queima em suspensão do combustível. Este sistema de bocais também é responsável pelo controle de emissões de NO_x da caldeira (STEAM, 2005). Na figura 2.5 é possível observar a importância da penetração do ar secundário no interior da fornalha para se ter uma combustão completa.

Para garantir que a combustão será completa, é comum observar o uso de excesso de ar. Para este tipo de combustível, biomassa, utiliza-se de 25 a 30% de excesso de ar.

Figura 2.4: Diagrama do circuito ar e gases de combustão de uma caldeira de um tubulão.

A fornalha é um amplo espaço fechado para a queima de combustível e de arrefecimento dos gases de combustão antes de entrar na passagem de convecção (superaquecedor, reauecedor, feixe tubular e economizador). A temperatura excessiva da saída dos gases e a adição de feixes de tubos para troca térmica pode causar acúmulo de partículas nos tubos ou temperatura de metal excessiva nos tubos. A geometria e as dimensões da fornalha são altamente influenciadas pela queima do combustível e do tipo de equipamento de combustão. Neste caso, o bagaço de cana é espargido para dentro da fornalha e queimado em suspensão. Os produtos de combustão sobem para a região superior da fornalha e são encaminhados para a passagem convectiva.

Figura 2.5: Vista lateral da caldeira mostrando a penetração dos bocais de ar secundário no interior da fornalha. Fonte: STEAM, 2005.

Os gases de combustão após passarem pelo superaquecedor e feixe tubular são direcionados através de dutos, chicanas e placas para o economizador e posteriormente para o pré-aquecedor de ar (pré-ar).

O pré-ar tem um papel fundamental no sistema de geração de vapor, transferência de calor e eficiência da caldeira. Em muitos casos, especialmente em caldeiras de alta pressão, pois a temperatura de saída dos gases após o economizador ainda é muito alta. O pré-ar recupera grande parte desta energia e a adiciona ao ar de combustão para reduzir o consumo de combustível (STEAM, 2005). Existem vários modelos de pré-ares, entre eles estão o regenerativo e o tubular, este último é mais comum e utilizado aqui no Brasil. O pré-ar e o economizador também são chamados de recuperadores de calor, devido às suas funções já mencionadas.

Os gases de combustão devem passar por um equipamento de despoeiramento, que pode ser um lavador de gases, precipitador eletrostático ou filtro de mangas, no caso da figura 2.4 trata-se de um lavador de gases. Após a remoção do material particulado até os limites exigidos em lei, os gases são encaminhados para a chaminé e dispersos na atmosfera. O equipamento mais utilizado para o despoeiramento em caldeiras de usinas de açúcar e álcool é o lavador de gases.

O lavador de gases tipo Venturi é utilizado em aplicações onde a eficiência de coleta exigida seja superior a 90% para partículas de 1μ ou menor (o que caracteriza o material particulado de caldeiras que queimam bagaço). Ele apresenta uma seção convergente, outra divergente e entre estas duas seções esta localizada a garganta Venturi. O fluxo de gases é forçado a fluir com alta velocidade no interior da garganta, onde é injetado água para a limpeza dos gases. No interior do Venturi o escoamento é turbulento, otimizando o contato entre as partículas a serem coletadas presentes nos gases com as gotas líquidas inseridas na garganta. Após passar pelo Venturi os gases úmidos seguem para o ciclone onde as partículas mais pesadas serão descarregadas na moega. A utilização de lavadores de gases do tipo Venturi com garganta móvel é interessante para caldeiras com diferentes condições de vazão de gases (RICCO, 2007).

A escassez de água no país fez com que as usinas procurassem outros equipamentos, que não necessitassem utilizar água para limpeza dos gases que é o caso do filtro de mangas e do precipitador eletrostático.

O filtro de mangas é composto basicamente por uma câmara plenum, o corpo central e moega de recolhimento. O princípio de funcionamento consiste na introdução do ar ou gases contaminados no corpo central, através de antecâmara lateral dimensionada no sentido de evitar o choque direto do particulado com as mangas, bem como, reduzir a velocidade do fluxo e precipitar, por efeito de gravidade, o particulado de maior granulometria. O ar ou gases, ainda contaminados, é conduzido para o interior do corpo central e forçado a passar através das mangas de filtragem, local de retenção do particulado ainda em suspensão. O acúmulo de impurezas nas mangas gera uma torta, que também auxilia na filtragem. Na sequência, o ar ou gases, já isento de impurezas, passa para a câmara plenum superior, saindo do filtro por meio de bocais localizados em uma de suas laterais. As mangas de filtragem serão montadas sobre gaiolas aramadas, que visam à manutenção de seu perfil cilíndrico quando em operação e respectivo aumento de vida útil, dotadas em sua extremidade superior de um mecanismo para a limpeza das mangas, para remoção das tortas (VENTEC AMBIENTAL, 2010).

O precipitador eletrostático é formado basicamente pelos mesmos elementos do filtro de mangas, uma câmara plenum, corpo central e moega para recolhimento. A diferença está no corpo central, que neste caso é formado por placas que são energizadas. O processo de filtragem no precipitador começa com a ionização, no qual as partículas são carregadas

eletrostaticamente. As placas de coleta contidas no corpo do precipitador atraem as partículas carregadas, que são neutralizadas antes de serem liberadas através de batimentos automáticos destas placas, descarregando a poeira na moega.

Além dos circuitos de água e vapor e ar e gases, o equipamento de combustão e a alimentação de combustível são extremamente importantes para se garantir uma boa eficiência de queima. Os equipamentos de combustão mais utilizados para queima de combustível sólido são grelha ou grelhado e leito fluidizado.

As grelhas ou grelhados são projetados como parte integrante da fornalha, pois vedam sua parte inferior. São compostas por elementos de sustentação, moegas e elementos fundidos de grelha e vedação, que suportam altas temperaturas. Os elementos fundidos são colocados lado a lado com auxílio de suportes até que o grelhado apresente o tamanho da fornalha. Os elementos de grelha são furados possibilitando a passagem de ar, permitindo que o combustível seque rapidamente e inicie sua queima. Após a combustão parte das cinzas fica sobre o equipamento até sua limpeza, por meio de sopragem ou descarregamento.

Caldeiras antigas de baixa produção de vapor utilizam a grelha fixa, onde os elementos são todos fixos e a retirada das cinzas é feita manualmente por operadores. Caldeiras de média produção apresentam grelhas basculantes. Este tipo de grelha apresenta os elementos fixados em um eixo que é sustentado por estruturas e permite o movimento em torno do eixo para descarregar as cinzas depositadas sobre a grelha, para este caso a remoção das cinzas já é mecanizada.

As duas grelhas mais utilizadas em caldeiras de grande porte e que apresentam melhor eficiência de queima são a grelha rotativa e a pin-hole (fixa e inclinada). Na grelha rotativa os elementos fundidos formam um “tapete”, quando acionada por um motorreductor os eixos traseiro e frontal movimentam o tapete de forma lenta e contínua e uniforme. Deste modo o combustível é distribuído por toda a grelha e seu processo de queima é finalizado no final do equipamento, que descarrega automaticamente as cinzas de maneira contínua. A grelha fixa e inclinada, mais conhecida como grelha pin-hole, tem seus elementos fundidos fixos por pino em orifícios (pin-hole) formando um tabuleiro inclinado. A limpeza das cinzas acontece por sopragem de vapor em seções da grelha, sempre iniciando da parte mais alta até chegar à parte mais baixa (5).

(5) Disponível em : <<http://pt.scribd.com/doc/59594169/Grelha-caldeira>>. Acesso em 10 novembro 2014.

A tecnologia de combustão em leito fluidizado (ou simplesmente leito) é mundialmente difundida e reconhecida pela flexibilidade de queima de combustíveis e melhor eficiência de queima. Esta tecnologia ainda não é muito explorada no Brasil, mas já existem casos positivos de queima de biomassa no país e, portanto, devido à flexibilidade na variação de combustíveis possibilita ótimas condições para operar com sucesso utilizando misturas de CDR e bagaço.

O leito fluidizado borbulhante não possui superfície de transferência de calor em seu interior, o fundo é aberto, permitindo uma maior agilidade durante a remoção de possíveis aglomerados ou pedras formados no leito, ou objetos vindos pelo sistema de alimentação de combustível.

Na Figura 2.6 mostra um corte típico de um leito fluidizado borbulhante e no detalhe um injetor, tubo tamponado com pequenos orifícios por onde se alimentam o leito de ar primário e, quando necessário, recircula os gases de combustão.

Figura 2.6: Corte típico de um leito fluidizado borbulhante e no detalhe um injetor do leito. Fonte: STEAM, 2005.

A grande quantidade de material inerte, areia, constituinte do leito confere excelentes condições de mistura, transferência de calor e estabilidade térmica, assegurando a queima praticamente completa do combustível que entra no leito.

A queima inicia-se no leito em condições subestequiométricas com o ar primário e finaliza-se acima do leito nos níveis dos bocais de ar secundário. O leito uniformiza as condições de distribuição do ar, e ainda neste sentido atua como uma grelha altamente flexível. A intensa turbulência no leito, a elevada capacidade térmica e a presença de alguns pontos incandescentes em todo seu volume são algumas das principais características da combustão fluidizada. Outro ponto importante e que deve ser mencionado é que pode ser adicionado calcário diretamente ao leito para remover gases ácidos como SO_x e HCl , dispensando a necessidade de tratamento posterior em instalações complexas (STEAM, 2005).

As caldeiras que utilizam o leito fluidizado como equipamento de combustão, são constituídas por mais um conjunto de equipamentos, o sistema de reinjeção de gases de combustão. Este sistema necessita de gases limpos e secos e pressão suficiente para ser misturado com o ar primário e encaminhado à fornalha. Para garantir gases limpos e secos, caso tenha instalado no circuito de ar e gases um equipamento de limpeza que utilize água, por exemplo, o lavador de gases, é necessário realizar a tomada para esta reinjeção antes da entrada do lavador. Como os gases estarão sujos nesta tomada, utiliza-se um filtro de mangas ou precipitador eletrostático para fazer a limpeza, o filtro de mangas é mais utilizado por apresentar um custo mais favorável. Para vencer a pressão do ar primário é usado um ventilador dedicado tipo booster para garantir uma boa mistura com o ar primário. Este sistema é utilizado para controlar a temperatura, manter a fluidização e pressão do leito.

O leito fluidizado circulante é semelhante ao leito fluidizado borbulhante, porém não existe a formação da camada de material inerte. A areia fica circulando em toda a fornalha junto com o combustível.

Um sistema de alimentação de combustível de simples operação e que garante uma distribuição contínua e uniforme no interior da fornalha são imprescindíveis para se ter um bom resultado na eficiência de combustão.

O sistema típico de alimentação de biomassa em caldeiras é composto por um pátio, esteiras, alimentadores, bicas e um espargidor. Uma pequena variação pode ocorrer neste

sistema devido ao dimensionamento e densidade do combustível. Pode haver a necessidade de se optar por roscas ao invés de esteiras e a necessidade de um silo de armazenamento próximo à caldeira.

As usinas de açúcar e álcool dispõem de um sistema de esteiras que permite alimentar a caldeira com o bagaço proveniente diretamente das moendas, ou utilizar o bagaço mantido no pátio, o excesso é retornado para o pátio através de outra esteira. Este sistema direciona o bagaço para os alimentadores que dosam o combustível nas bicas e com o auxílio do espargidor distribui uma camada fina e uniforme sobre o equipamento de combustão.

O fornecimento de combustível para o interior da caldeira pode ser feito por bicas localizadas nas paredes laterais, ou na parede frontal dependendo do tamanho e da capacidade de produção de vapor do equipamento.

Mesmo apresentando uma boa eficiência de combustão, haverá a produção de cinzas, e eliminação de rejeitos provenientes da colheita deste combustível. Estas cinzas devem ser removidas periodicamente para garantir a integridade do equipamento e uma operação contínua sem interrupções para executar reparos.

Um sistema de remoção de cinzas pode ser por via seca, via úmida ou mista. O sistema de via seca emprega apenas roscas, transportadores pneumáticos, elevadores de canecas ou vibratórios, peneiras e transportadores vibratórios, válvulas guilhotinas e rotativas para a execução deste recolhimento. Um sistema de via úmida é basicamente formado por dutos e canaletas com água corrente, descarregando uma mistura de água e cinzas em um poço, onde com auxílio de bombas afogadas pode ser devolvida ao campo.

Por conta da escassez de água decorrente no país, e visando uma produção sustentável as indústrias têm preferido utilizar a quantidade mínima de água possível, e para este sistema muitas vezes optam por um sistema misto.

2.1.4. Tipos de caldeira

Existem várias maneiras de se diferenciar os diversos modelos de caldeiras. As divisões entre caldeiras variam de acordo com os critérios estabelecidos pelos próprios fabricantes. Elas podem ser separadas pela capacidade de produção de vapor, pequena, média e grande, onde estão as caldeiras de utilidades, que produzem mais de mil toneladas por hora

de vapor. A pressão da saída do vapor também influi nas divisões, pois quanto maior for a pressão do vapor, maior será a eficiência da turbina, caso seja uma caldeira interligada a uma turbina de cogeração de energia. Geralmente estes dois itens, pressão e capacidade, se ajudam mutuamente para apresentar uma maior eficiência térmica.

Outro ponto a ser considerado é o modo como as cinzas são retiradas da caldeira, se é por via seca ou via úmida, no primeiro caso a caldeira evita o desperdício de água. O que influencia a escolha deste sistema é o combustível, pois poderá haver um grande volume de cinzas a ser descartado.

Para cada tipo de combustível, biomassa (cavaco, bagaços de laranja e cana de açúcar), resíduos, carvão, gás de alto forno, gases e líquidos combustíveis, recuperação de elementos químicos, nuclear, entre outros, existe um equipamento de combustão que melhor se adapta as suas variações.

Para este trabalho, com foco em cogeração de energia através de uma mistura de combustíveis sólidos, bagaço e CDR, a planta que melhor modela esta ampla variação do combustível é uma caldeira com leiteo fluidizado borbulhante. Para viabilizar a produção de energia elétrica, o vapor de saída precisa ter uma vazão relativamente grande e as condições de pressão e temperatura serem elevadas para aperfeiçoar o rendimento da turbina, e consequentemente a produção de energia.

2.2. Resíduo Sólido

2.2.1. Introdução ao resíduo sólido brasileiro

No Brasil, o resíduo sólido é popularmente chamado de “lixo”, é o resíduo bruto, proveniente de qualquer fonte e descartado sem critério algum. Não há separação de lixo reciclável e não-reciclável, do material orgânico do inorgânico, causando mal cheiro e as vezes contaminando toda a região. Infelizmente a grande maioria dos municípios brasileiros não dispõe de um tratamento adequado para o lixo.

Os resíduos sólidos são definidos como sendo aqueles encontrados nos estados sólido e semissólido que resultam de atividades da sociedade das seguintes origens: industrial, doméstica, comercial, hospitalar, agrícola, de serviços e de varrição. Qualquer lodo de sistema de tratamento de água, controle de poluição estão excluídos desta definição. (ASSOCIAÇÃO

BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 10004, 2004). De um modo geral os resíduos podem ser classificados da seguinte maneira:

- Resíduos industriais (RI): oriundos dos rejeitos dos processos industriais e cuja responsabilidade de disposição é do gerador dos resíduos, isto é, as indústrias são responsáveis pelo descarte de seus resíduos (GRIPP, 1998).
- Resíduos sólidos urbanos (RSU): constituído pelos resíduos sólidos domiciliares (RSD) e os resíduos sólidos de serviços de saúde (RSS), e seu descarte é responsabilidade da administração pública (GRIPP, 1998).

Portanto os resíduos sólidos urbanos são formados por descartes residenciais, comerciais, de algumas indústrias, das atividades relativas aos serviços de saúde e de limpeza de áreas públicas (varrição, podas, etc.) de uma cidade.

A população brasileira vem crescendo e, além disso, há a ascensão social, o surgimento de uma nova classe média no país que está disposta a consumir. Uma classe que consome mais gera mais lixo. O aumento de horas de trabalho reduz o tempo disponível para as tarefas domésticas e estimula o uso de fast foods e deliveries com o consequente aumento de quantidade de embalagens jogadas fora.

Esta concentração maior de lixo nos grandes centros urbanos é agravada ainda mais pela falta de aterros sanitários ao redor destes centros. Os aterros sanitários são a forma mais simples de descarte de resíduo urbano, embora requeiram um investimento inicial para preparo do terreno, de uma maneira a garantir que não haverá a contaminação do solo e do lençol freático.

É importante ressaltar que, antes da Política Federal de Saneamento Básico (PFSB), estabelecida pela lei 11445/2007, considerava-se, no Brasil, saneamento básico, somente as atividades relacionadas ao abastecimento de água potável à população e a coleta e transporte de esgoto, para o seu lançamento “in natura” em corpos hídricos (LEITE et al., 2012).

A PFSB incorporou aos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos, de acordo com o artigo sétimo da lei, as seguintes atividades:

- Coleta, transporte e transbordo dos resíduos sólidos domiciliares e resíduos de limpeza pública urbana.

- Triagem para fins de reuso ou reciclagem de tratamento, inclusive por compostagem e de disposição final dos rejeitos domiciliares e de limpeza pública urbana.
- Varrição, capina e poda de árvores em vias e logradouros públicos e outros eventuais serviços pertinentes à limpeza pública urbana.

O volume crescente de resíduo sólido urbano é tão preocupante que em 2010 o governo brasileiro conseguiu aprovar a lei 12305, Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), que está em vigor desde o dia 2 de agosto de 2014. De acordo com ela, as prefeituras devem fechar os lixões e todo o rejeito deve ser destinado a aterros. Além disso, os municípios devem elaborar um Plano de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos (PGIRS).

A lei estabelece uma distinção entre resíduo e rejeito. Resíduo sólido é todo material descartado proveniente de atividade humana. Rejeitos são os resíduos depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação. A política de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos deve estar apoiada nos seguintes itens:

- Não geração;
- Redução;
- Reutilização;
- Reciclagem;
- Tratamento de resíduos sólidos;
- Disposição ambientalmente adequada dos rejeitos.

No Brasil, é recente o interesse pelo tratamento adequado aos resíduos sólidos e a disposição final de seus rejeitos. Principalmente as leis da PFSB e da PNRS, trabalhadas de forma conjunta, são ferramentas essenciais para que as atividades deste ramo se desenvolvam cada vez mais.

No estado de São Paulo os resíduos contam com a lei estadual nº 12300/2006, sobre a Política Estadual de Resíduos Sólidos, regulamentada desde 2009, pelo decreto nº54645. Embora a lei tenha sido sancionada antes da PNRS, os municípios paulistas devem considerar esta última para a elaboração de PGIRS (CÓRDOBA, 2015).

A PNRS define claramente o que é gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, permitindo assim que PGIRS sejam estabelecidos e gerenciados pelos governos para facilitar a vida da população.

Neste contexto, Schalch (2002) refere-se à gestão de resíduos sólidos como sendo o conjunto de propostas, princípios, normas e funções que visam estabelecer o controle de produtividade e manejo desses resíduos. Segundo o mesmo autor, o gerenciamento de resíduos pode ser definido como o conjunto de ações efetivamente empregadas para atingir os objetivos propostos na gestão.

Visando a aplicação da PNRS, na tentativa de reutilizar o resíduo sólido a incineração ou gaseificação destes para a produção de energia pode ser uma nova alternativa para a redução de volume de resíduo.

A tecnologia de incineração de resíduos sólidos urbanos propicia um tratamento térmico ao resíduo no qual ocorre uma redução volumétrica do resíduo em torno de 90% e uma redução mássica em torno de 25% (KORZUN, 1990). Muitos países desenvolvidos aplicam a combustão de resíduos sólidos urbanos, pois além de diminuir a quantidade de rejeito encaminhada ao aterro, destroem os organismos patogênicos, eliminam os odores nocivos comuns aos aterros e destroem diversos produtos tóxicos descartados pela população. (BIZZO e GOLDSTEIN, 1995, SINDICIC e PAGLIUSO, 2002).

Outra possível reutilização destes resíduos é a gaseificação. Neste caso, o carbono e o hidrogênio presentes nos RSU reagem parcialmente com o oxigênio, gerando o gás de síntese (também conhecido como syngas), formado por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). O syngas pode ser queimado em caldeiras, motores ou turbinas a gás para a produção de energia elétrica.

Os resíduos sólidos também podem ser processados para produzir um combustível derivado de resíduo (CDR). Este CDR pode ser feito apenas de resíduos sólidos urbanos, só de resíduos industriais ou uma mistura destes dois tipos de resíduos.

A PNRS classifica os resíduos sólidos quanto sua origem e periculosidade, de acordo com o artigo 13. O diagrama apresentado na figura 2.7 apresenta esta classificação e foram incluídos os resíduos cemiteriais, os quais abrangem os restos mortuários (matéria orgânica animal ou humana), vasos, flores e material de exumação.

Figura 2.7: Divisão dos resíduos sólidos conforme a origem, a partir da PNRS.

Fonte: NÚCLEO DE ESTUDO E PESQUISA EM RESÍDUOS SÓLIDOS – NEPER, 2014.

De acordo com a PNRS os resíduos perigosos apresentam algum risco à saúde pública ou qualidade ambiental em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade. Os resíduos classificados como não-perigosos são os que não se enquadram na descrição anterior.

A NBR 10.004 (ABNT, 2004a) apresenta em seu texto, de maneira pormenorizada, as características de periculosidade de alguns resíduos sólidos. A normatização ainda apresenta em seus anexos quadros normativos e informativos quanto à periculosidade. A saber:

- Resíduos perigosos de fontes não específicas (normativo);
- Resíduos perigosos de fontes específicas (normativo);
- Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos (normativo);
- Substâncias agudamente tóxicas (normativo);
- Substâncias tóxicas (normativo);
- Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação (normativo);

- Padrões para o ensaio de solubilização (normativo);
- Codificação de alguns resíduos classificados como não perigosos (informativo).

Segundo Bidone e Povinelli (1999) o resíduo sólido brasileiro é dividido em quatro grandes grupos: origem do resíduo, degradabilidade, periculosidade e perigoso. Cada um desses grupos ainda é subdividido através de outras características específicas. O grupo da origem do resíduo é composto por resíduos de origem urbana, industriais, de serviços de saúde, radioativos e agrícolas. Quanto a degradabilidade pode ser classificado como facilmente degradável, moderadamente degradável, dificilmente degradável e não-degradável. São cinco os critérios de periculosidade dos resíduos: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Um resíduo é considerado perigoso quando suas propriedades físicas, químicas e infectocontagiosas representam: riscos a saúde, riscos ao meio ambiente, dose letal (oral para ratos), concentração letal e dose letal (dérmica para coelhos).

Ainda segundo os autores, os resíduos de serviços de saúde abrangem os hospitais, clínicas médicas e veterinárias, de centros de saúde, de consultórios odontológicos e de farmácias. Os resíduos radioativos tem origem atômica, e seguem o exposto pelo Conselho Nacional de Energia Nuclear (CNEN). E para finalizar a classificação por origem os resíduos agrícolas compostos por resíduos do processo de produção de defensivos agrícolas e suas embalagens (BIDONE, POVINELLI, 1999).

2.2.2. Introdução ao resíduo sólido mundial

Após esta breve definição sobre o resíduo sólido brasileiro, e como se sabe que as normas e regulamentos brasileiros foram construídos com base nas leis americanas e europeias será apresentado a seguir uma breve descrição quanto à origem do resíduo sólido americano e europeu, pois servirão de base para os demais capítulos, já que no Brasil, não possui, infelizmente, estudos muito aprofundados sobre a incineração de resíduos sólidos como combustível auxiliar.

O resíduo sólido pode ser dividido e classificado de várias maneiras de acordo com as diretrizes exigidas pelo governo de cada país. [...] Nos Estados Unidos, por exemplo, o resíduo sólido é definido como qualquer material sólido descartado proveniente de operações industriais, comerciais e atividades comunitárias. Águas residuais industriais, esgotos, e

qualquer outra forma de poluição dissolvida em água não são denominadas resíduos sólidos (PICHTEL, 2005).

O material descartado por diferentes classes, indústrias, residências, ambientes comerciais e comunidades gera um amplo espectro de resíduos com propriedades físicas e químicas bem diferentes entre si. Para implantar uma estratégia de gestão de baixo custo que beneficie a saúde pública e o meio ambiente, o governo americano classificou os resíduos da seguinte maneira: municipal (doméstico), industrial, perigoso, hospitalar (serviços de saúde), universal, construção e demolição, radioativo, mineração e agrícola. O governo americano estabeleceu ainda regulamentos e normas, federais e estaduais, independentes para a maioria destes grupos listados acima (PICHTEL, 2005).

Este procedimento de classificar o resíduo gerado é comum também na União Europeia, só que de uma forma um pouco diferente, pois a comissão reguladora é bem mais específica na classificação, que apresenta vinte itens, entre eles, mineração, agrícola, caça e pesca, madeireira e papel e celulose, curtumes, petroquímica, solventes, embalagens, serviços de saúde, urbanos e industriais (OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 2000).

Nos Estados Unidos, como já foi dito, a segregação do resíduo sólido é definida por municipal (doméstico), industrial, perigoso, hospitalar (serviços de saúde), universal, construção e demolição, radioativo, mineração e agrícola, cada uma delas está discutida abaixo.

O resíduo municipal americano é conhecido por “municipal solid waste” ou pela sigla “MSW”, traduzindo para o português seria “resíduo sólido urbano”, com a sigla “RSU”. É gerado dentro de várias fontes e não apenas pelo indivíduo residente de uma casa, como sugere o nome da classificação. O RSU tem origem em fontes residenciais, comerciais, institucionais, industriais e municipais (PICHTEL, 2005).

O resíduo residencial, produzido por um indivíduo ou várias famílias, é composto por: restos de comida, embalagens de alimentos, latas, garrafas, jornais, vestuários, resíduos de jardim e aparelhos antigos (PICHTEL, 2005).

O comercial é fornecido por escritórios, restaurantes e empresas de varejo e é formado por: papel de escritório, caixas de papelão ondulado, restos de comida, talheres descartáveis, guardanapos de papel, resíduos de jardim e paletes de madeira (PICHTEL, 2005).

As instituições como escolas, hospitais e prisões produzem o resíduo institucional, que é caracterizado por: papel de escritório, caixas de papelão ondulado, resíduos de cafeteria, resíduos de banheiros, resíduos de sala de aula e resíduos de jardim (PICHTEL, 2005).

O resíduo industrial é formado por: papel de escritório, caixas de papelão ondulado, resíduos de cafeteria e paletes de madeira, os resíduos de processos não são incluídos aqui (PICHTEL, 2005).

Por último tem o resíduo municipal propriamente dito, que é o rejeito da rua, automóveis abandonados, alguns restos de construção e demolição (PICHTEL, 2005).

Bilhões de toneladas de resíduo industrial americano são geradas e às vezes geridas no local a cada ano. A quantidade gerada é aproximadamente quatro vezes maior do que a quantidade produzida de MSW (TAMMEMAGI, 1999). A geração deste tipo de resíduo ocorre em uma ampla gama de instalações industriais americanas e são subprodutos de fabricação ou processos. A maioria destes resíduos apresenta baixa toxicidade e a taxa de produção por gerador é relativamente grande. As instalações industriais fontes deste resíduo são as seguintes: indústrias de papel e celulose, ferro e aço e química.

Os resíduos industriais são classificados primeiramente por uma análise laboratorial e se designado como resíduo perigoso devem ser gerenciados como tal, a partir deste ponto deverá seguir as leis federais, estaduais ou municipais para gestão. Caso não seja designado como perigoso, será descartado em aterros sanitários, ou aplicados direto ao solo, ou incinerados (PICHTEL, 2005).

Os resíduos perigosos são definidos, segundo o órgão responsável americano, como quaisquer resíduos ou a combinação de resíduos que apresentem um perigo presente substancial ou potencial para a saúde humana ou organismos vivos, por não serem degradáveis, persistentes na natureza, por poderem ser biologicamente ampliados, poderem ser letais, ou porque caso contrário possam causar ou tendam a causar efeitos acumulativos prejudiciais. Estes resíduos apresentam pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade. Alguns exemplos deste tipo de resíduo são os produzidos na fabricação de solventes, galvanoplastia, tratamento de metais, de preservação da madeira e refino de petróleo. Para promover uma boa gestão deste resíduo existem requisitos rigorosos quanto a instalações produtoras, transportadores, tratamento, armazenamento e instalações de eliminação (PICHTEL, 2005).

O lixo hospitalar é gerado durante a administração de programas de saúde, ou como um resultado de uma pesquisa por instituições médicas. As instituições americanas produtoras deste resíduo são hospitais, médicos, dentistas, veterinários, tratamentos de saúde a longo prazo, clínicas, laboratórios, bancos de sangue e funerárias. A maioria dos resíduos regulamentados é gerada por hospitais. Embora nem todos os resíduos gerados pelas fontes acima são considerados infecciosos, muitas instalações escolhem lidar como resíduos médicos potencialmente infectantes (PICHTEL, 2005).

O resíduo universal é formado por quatro grupos: (1) Baterias, como níquel-cádmio e pequenas baterias de chumbo-ácido encontradas em equipamentos eletrônicos, telefones celulares e computadores portáteis; (2) defensivos agrícolas que foram recolhidos ou banidos do uso ou obsoletos; (3) termostatos que contêm mercúrio líquido; e (4) lâmpadas que contêm mercúrio ou chumbo (PICHTEL, 2005).

Os detritos de construção e demolição (C&D) são resíduos produzidos durante a construção, reforma ou demolição de estruturas. Estas estruturas incluem edifícios residenciais, não residenciais, estradas e pontes. Este resíduo é caracterizado por concreto, asfalto, madeira, metais, placas de gesso e coberturas. Os detritos de limpeza de terrenos, por exemplo, tocos de árvores, rochas e solo também estão incluídos nos resíduos de construção e demolição (PICHTEL, 2005).

Os resíduos radioativos são uma categoria especializada de resíduos industriais. Os principais geradores são unidades produtoras de eletricidade nuclear, instalações de reprocessamento de resíduos nucleares e instalações de armas nucleares. Os resíduos radioativos são também produzidos pela pesquisa e procedimentos médicos (por exemplo, farmacológicos). Os resíduos radioativos são definidos como instáveis, que contêm átomos com núcleos que sofrem decaimento radioativo. A energia é liberada naturalmente a partir do núcleo para convertê-lo em alguma forma estável. A energia pode ser emitida na forma de partículas ou de ondas eletromagnéticas. Partículas incluem partículas alfa, com são compostas por dois prótons e dois nêutrons (o equivalente a um átomo de hélio sem sua camada de elétrons) e partículas beta, essencialmente idêntico aos elétrons. A radiação gama é uma forma de energia eletromagnética semelhante à luz ou raios-x (PICHTEL, 2005).

A penúltima classe de resíduo é proveniente de plantas de extração de minérios e inclui o solo ou rocha estéril gerado durante a remoção física de um recurso desejado (carvão, metais preciosos, etc.) a partir do subsolo. O rejeito ou despojo que são produzidos durante o

processamento de minerais, por operações de fundição também fazem parte desta classe. Além disso, os resíduos acumulados são produzidos quando os metais preciosos como ouro, prata, cobre são recuperados a partir de pilhas de resíduos de rocha de baixo grau ou de rejeitos por pulverização com soluções de ácido ou de cianeto (PICHTEL, 2005).

A última classe de resíduos é constituída por resíduos agrícolas, por exemplo, esterco, resíduos de plantações, embalagens de agrotóxicos e embalagens de outros produtos que contribuem na agricultura americana. A produção de resíduos agrícolas americana é bem maior que a produção de resíduos sólidos municipais. Grande parte destes resíduos passa despercebida pela maioria da população nativa, pois as fontes são difusas e geradas em áreas de baixa densidade populacional. Em pequena escala e propriedades estes resíduos, animais e vegetais, são reciclados e depositados diretamente sobre o solo (PICHTEL, 2005).

2.2.3. Combustível Derivado de Resíduo (CDR)

A tecnologia do processamento do RSU para transformá-lo em CDR é difundida e muito bem consolidada nos Estados Unidos, Japão e Europa. Esta técnica é utilizada para se ter um melhor rendimento do resíduo como combustível. Esta transformação no resíduo faz com que o CDR se torne um combustível com um tamanho mais uniforme, a umidade presente no combustível é menor, com a seletividade reduz-se a quantidade de componentes nocivos, como o cloro (Cl), flúor (F), sódio (Na) e potássio (K) e consequentemente reduzem-se os problemas causados por eles. A produção de CDR pode ser feita de duas maneiras, por separação úmida ou seca.

Na separação úmida, o resíduo bruto entra em um tambor rotativo, com uma tela de orifícios na ordem de 2,5 polegadas (63 mm) separando o resíduo em dois fluxos, os que resíduos que passarão pela peneira (material menor que o orifício) e os que não passarão (material maior que o orifício). O material que não atravessa a tela do tambor rotativo representa a maioria de todo o RSU. A parte que passa pela tela é composta por areia, vidro, terra, entre outros. Cada fluxo de resíduos é enviado para sistemas digestores. Estes sistemas são formados por grandes agitadores-martelo do tipo rotor, em que é adicionada água para macerar o resíduo até formar uma lama que passa por placas perfuradas instaladas no fundo dos digestores. Esta lama é bombeada para os ciclones, que separam a parte orgânica da parte inorgânica através da ação da força centrífuga. A fração inorgânica, pesada, consiste

principalmente de pequenos pedaços de metal, cerâmica, pedra, osso, areia, terra e vidro, que são transportados para a unidade de reciclagem de minerais. A fração orgânica, leve, passa para um tanque agitado antes da desidratação e é descarregada no tanque de armazenagem. Os digestores tem uma abertura de um pé quadrado (1 ft²), ou novecentos e catorze centímetros quadrados (914 cm²) para a remoção dos grandes pedaços, em particular, metais que são transportados para um ímã permanente rotativo para a separação de metais ferrosos e não ferrosos. Os metais não ferrosos são submetidos a uma espécie de coleta para a recuperação de alumínio fundido ou laminado, cobre, latão, zinco e bronze (BOYHAN, 1986).

Na separação seca, o resíduo bruto passa por trituradores tipo martelo para reduzir o tamanho da partícula para quatro polegadas (102 mm). Os materiais ferrosos são recuperados por separadores magnéticos. Eventualmente ocorre uma segunda trituração, reduzindo ainda mais o tamanho das partículas. As fases finais de processamento podem envolver a classificação a ar para remover as frações leves da carga seguida por, em alguns casos, a densificação para produzir um combustível em forma de peletes ou briquetes (BOYHAN, 1986; PICHTEL, 2005). A figura 2.8 mostra o CDR após a segunda trituração (A), passado pela densificação formando peletes (B) e briquetes, para gaseificação (C) e para armazenagem a longo prazo (D).

Muitos transportadores podem ser utilizados durante estes processos, esteiras, transportadores vibratórios, roscas ou uma combinação deles (BOYHAN, 1986).

Idealmente, a separação da fração orgânica deveria ser composta principalmente de produtos de papel e plásticos não halogenados; no entanto, o PVC, de alimentos e resíduos de jardim também aparece. O CDR pode ser comercializado para uso de terceiros ou queimados no local, em um incinerador. A queima de lixo ou apenas CDR em caldeiras dedicadas, tornam estes equipamentos extremamente onerosos, pois necessitam de materiais muito nobres para evitar a corrosão. Exatamente para evitar este tipo de equipamento muitas outras plantas queimam o CDR como um co-combustível, isto é, numa mistura com outros combustíveis sólidos, tais como carvão e biomassa.

Figura 2.8: (A) CDR antes de ser densificado, (B) CDR densificado em forma de peletes, (C) CDR densificado em forma de briquetes para ser utilizado em gaseificação e (D) CDR densificado em forma de briquete para ser armazenado a longo prazo. Fonte: <http://www.wxteneng.com/en/Refuse-Derived-Fuel-RDF--44.html> . adaptada pela autora.

Em alguns casos, jornal empacotado e papelão são removidos manualmente a partir de resíduos de entrada. A maioria dos sistemas de CDR nos Estados Unidos incorporam todos os produtos orgânicos para o combustível, enquanto muitos sistemas de CDR desenvolvidos na Europa separam principalmente papel e plástico. (PICHTEL, 2005).

Entre os métodos de separação apresentados e as possíveis combinações entre eles, o método mais comum é a separação a seco, pois permite ser adaptado para produzir várias qualidades de CDR, dependendo principalmente da extensão da separação de materiais inorgânicos e de componentes de papel e os plásticos na fração orgânica putrescível (isto é, que se decompõe rapidamente e potencialmente malcheiroso). A separação a seco também é mais indicada para a utilização do CDR como combustível, pois não aumenta a umidade presente no resíduo (PICHTEL, 2005).

Não existem especificações das indústrias para o CDR, mas existem diversas variações nas propriedades físicas e químicas do combustível. Para fornecer um padrão de classificação dos diversos tipos de CDR para uso das indústrias, a Sociedade Americana de Testes de Materiais, em inglês “American Society for Testing and Materials (ASTM)”, desenvolveu

sete categorias em que os tipos de CDR podem ser classificados (SCHLOTTHAUER, 1986). Os números de classificação da ASTM e descrições estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Classificação e descrição de acordo com a ASTM para o CDR.

Classificação	Descrição
CDR-1 (RSU)	Resíduo Sólido Urbano (RSU) bruto como combustível nas condições de descarte.
CDR-2 (c-CDR)	RSU processado para tamanho de partículas grosseiras com ou sem separação de metais, 95% em peso menor que 6 polegadas (152 mm).
CDR-3 (fofo-CDR)	RSU processado e picado com separação de metais, vidros e outros orgânicos, tamanho de partículas 95% em peso menor que 2 polegadas (51 mm).
CDR-4 (p-CDR)	RSU processado e triturado até a forma para pulverizar com separação de metais, vidros e outros orgânicos, com tamanho de partículas 95% em peso passando por uma peneira de mesh 10(abertura de 2 mm).
CDR-5 (d-CDR)	RSU processado e densificado (comprimido) para formas de peletes, briquetes ou cubetes.
CDR-6	RSU processado para queimar como combustível líquido.
CDR-7	RSU processado para queimar como com combustível gasoso.

Fonte: SCHLOTTHAUER, 1986 e PICHTEL, 2005, adaptado pela autora.

A produção de CDR no estado de São Paulo pode ser definida como sendo a grande maioria de CDR-3, segundo a classificação da tabela 2.1. O resíduo para pulverização não é muito difundido, pois o estado não apresenta caldeiras que queimam carvão pulverizado.

Mesmo com esta classificação muitas vezes as propriedades do CDR são incorporadas a contratos de fornecimento, por exemplo, a análise imediata (definida pelos teores de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo), análise elementar (definida pelos teores de umidade, carbono,

hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e cinzas), poder calorífico superior (PCS), cloro, flúor, chumbo, cádmio e mercúrio (LIU, LIPTAK, 2000).

De posse dessas análises de CDR é possível se ter uma indicação do desempenho da combustão que pode ser esperado. O PCS é, sem dúvida, uma das principais características. O enxofre, nitrogênio e conteúdo total de cloro são um guia para possíveis problemas de emissões gasosas. Do mesmo modo, o conteúdo de metais pesados vai ajudar a prever as propriedades químicas das cinzas resultantes. O teor total de cinzas ajuda com os protocolos de manuseio direto de cinzas. Ele também pode auxiliar a prever as taxas de geração de material particulado. O teor de umidade proporciona uma indicação de capacidade de queima e facilidade de manuseamento e transporte. Variações nas propriedades físicas e químicas do CDR devido a diferentes fontes, época do ano, e os métodos de triagem de resíduos dificultam a apresentar valores de análise médios.

A tabela 2.2 apresenta algumas propriedades físicas e químicas dos resíduos. Nota-se que quanto mais processado é o RSU, maior é seu poder calorífico, menor o teor de umidade e maior a densidade do CDR. Estas características promovem uma eficiência de queima maior. A redução na taxa CDR/RSU comprova que o resíduo processado melhora suas propriedades para combustão.

Tabela 2.2: Propriedades físicas e químicas para os CDRs de 2 a 4.

Combustível	CDR-2	CDR-3	CDR-4
Tamanho (mm)	95% < 152	95% < 51	95% < 2
Umidade (%)	15 - 25	12 - 20	1 - 5
Cinzas (%)	12 - 20	15 - 20	10 - 20
PCS (kJ/kg)	10.467 - 12.793	11.630 - 13.956	15.119 - 17.445
Densidade (kg/m ³)	48 - 112	32 - 96	400 - 560
CDR/RSU (%)	70 - 80	55 - 65	-

Fonte: SCHLOTTHAUER, 1986 e PICHTEL, 2005, adaptado pela autora..

2.2.4. Caldeiras que queimam resíduos

Existem inúmeras maneiras de se queimar os diversos tipos de CDR classificados na tabela 2.1. No entanto, a grande variação em sua composição e a presença de elementos corrosivos, como cloro e flúor entre outros, faz com que os equipamentos dedicados exclusivamente para a combustão de resíduo seja extremamente onerosa, pois todo, ou a

maior parte dele, requer um revestimento de metal nobre para evitar a corrosão do equipamento.

Para viabilizar os projetos com queima de CDR, muitas indústrias o utilizam como combustível auxiliar, ou seja, o equipamento de combustão é projetado para queimar um combustível principal (carvão, biomassa) e parte deste é substituído por CDR. Uma proporção bastante típica para a mistura para queima com carvão é de aproximadamente três (3) porções de carvão para uma (1) de CDR. Alguns benefícios da adição de CDR incluem a redução na sobrecarga dos aterros, a recuperação de energia a partir de resíduos sólidos e redução em uma série de poluentes gasosos comparado apenas com o carvão (PICHTEL, 2005).

Para exemplificar quais os equipamentos de combustão podem ser utilizados para a queima mista de CDR, será usada a classificação apresentada na tabela 2.1.

O CDR-1, o resíduo bruto ou RSU é queimado através do processo “mass-burning” em incineradores, sem qualquer tratamento ou processamento. Este processo será discutido posteriormente.

As grelhas são facilmente adaptáveis para a queima mista de CDR e outro combustível sólido. A combustão ocorre sobre o grelhado e a parte radiante queima em suspensão, por este motivo pode ser chamada de queima em semi-suspensão. O CDR-2 é o resíduo que melhor se adapta neste equipamento como combustível auxiliar ou sendo utilizado apenas ele, o que não é muito comum.

As caldeiras em suspensão empregam dois métodos de queima, horizontal, equipadas com queimadores em paredes opostas, laterais ou frontal/traseira; e as tangenciais equipadas com queimadores nos cantos. Para ambos os casos, o melhor CDR que adapta é o CDR-4, pois são caldeiras típicas para a combustão de carvão pulverizado, óleo ou combustível gasoso. Neste caso, utiliza-se sempre uma mistura de combustível, não é possível queimar apenas o CDR devido aos elementos corrosivos e o alto custo para se projetar um equipamento desses dedicado ao CDR.

O leito fluidizado pode ser uma boa sugestão para a queima de resíduos, pois absorve oscilações nas composições dos combustíveis.

Os resíduos CDR-3 e 4, da classificação ASTM, são bastante consumidos em processos de pirólise, onde há uma reação de oxirredução do combustível em uma atmosfera pobre em

oxigênio, isto é, combustão incompleta do resíduo, este processo também é conhecido como gaseificação.

É notável a consolidação de se queimar CDR consorciado a outro tipo de combustível, preferencialmente sólido e que se trata de uma tecnologia difundida em todo o mundo, porém poderia ser mais bem utilizada no Brasil. O estado de São Paulo apresenta cerca de 170 usinas de açúcar e álcool distribuídos aos redores dos seus 645 municípios. As usinas estão com os pátios de bagaço cada vez mais vazios, porque estão interessadas em produzir energia. Por outro lado, os paulistas vêm aumentando a quantidade de lixo produzida por dia, os aterros estão cheios e falta local para construção de novos aterros.

Todos estes indicativos convergem para uma solução interessante para o estado, que poderia ser a queima consorciada de bagaço de cana com CDR, assim aliviaria os aterros e as usinas produziriam mais energia consumindo menos bagaço.

2.3. Combustão

2.3.1. Definições

Todas as caldeiras necessitam de fonte de calor para produzir vapor. Os combustíveis sólidos são geralmente queimados no interior da fornalha para fornecer o calor necessário. A combustão pode ser definida como uma rápida combinação de oxigênio com elementos combustíveis presentes em um combustível. Embora se tenha uma vasta quantidade de combustíveis, os elementos combustíveis mais significativos são três: carbono, hidrogênio e enxofre, este último em quantidades menores, mas responsável por problemas de corrosão e poluição (STEAM, 2005).

O objetivo de uma boa combustão é liberar toda a energia presente no combustível e, ao mesmo tempo, minimizar as perdas por imperfeições de combustão e excesso de ar. Para se ter essa boa combustão alguns pontos devem ser monitorados com atenção, para que se tenha os valores mínimos de óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COV ou VOC, sigla em inglês), combustível não-queimado (CNQ ou UNC, sigla em inglês) e corrosão na fornalha. A combinação dos elementos combustíveis com o oxigênio (O₂) precisa de temperatura alta o suficiente para acontecer à ignição, turbulência entre a mistura oxigênio-combustível para promover um contato maior entre suas

moléculas e tempo suficiente para completar o processo de combustão. Estes três itens também são conhecidos como os três “Ts” da combustão. (STEAM, 2005).

Os combustíveis são convenientemente classificados quanto à fase em que são manuseados. Os combustíveis gasosos são os mais simples quimicamente; os combustíveis líquidos apresentam algumas moléculas mais complexas e os combustíveis sólidos tem normalmente moléculas com estruturas tão complexas que não se tem conhecimento preciso de sua constituição (PAGLIUSO, 1984). Neste trabalho serão apenas tratados os combustíveis sólidos.

Os combustíveis sólidos podem ser divididos em industriais e resíduos. Os combustíveis industriais mais utilizados em caldeiras são: carvão, lignita (xisto), turfa e biomassa (maior parte bagaço de cana e cavaco de madeira). São queimados em caldeiras onde o equipamento de combustão pode ser grelhas, leitos fluidizados e em alguns casos, menos frequentes queimadores.

A tabela 2.3 contém uma análise imediata do bagaço de cana e outra do carvão.

Tabela 2.3: Análises imediatas de bagaço de cana e carvão típicos.

	Combustíveis			
	Bagaço de cana ^(a)		Carvão ^(b)	
	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca
Umidade (%)	52,19	-	2,5	-
Voláteis (%)	38,78	81,11	37,6	38,56
Carbono Fixo (%)	7,13	14,91	52,9	54,26
Cinzas (%)	1,90	3,97	7,0	7,18
Total (%)	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: (a) acervo pessoal SAMPAIO, R. P. e (b) STEAM, 2005, adaptado pela autora.

Observando os dados da tabela 2.3, constata-se que a quantidade de material volátil no bagaço é muito maior que a quantidade presente no carvão, isso explica porque a queima do bagaço ocorre de forma rápida e algumas vezes quase em suspensão. Enquanto a queima do carvão é prolongada, ou seja, permanece no equipamento de combustão por um tempo maior que o bagaço. Isso pode ser esclarecido pela grande quantidade de carbono fixo e pouco material volátil (indicador de queima mais rápida).

Entende-se por material volátil toda substância que se desprender do combustível sólido em temperaturas superiores a 100°C e a pressão ao nível do mar, o que exclui a umidade presente (PAGLIUSO, 1984). O material volátil é composto principalmente por hidrocarbonetos de cadeias elevadas. O alto teor de voláteis no bagaço, na verdade é uma característica típica da biomassa, cavaco de madeira, capim elefante entre outros, apresentam quantidade de material volátil de 75 a 85% em base seca.

A tabela 2.4 mostra os poderes caloríficos superiores (PCS) e os dados das análises elementares do bagaço de cana e do carvão.

Tabela 2.4: Poder calorífico superior e análise elementar de bagaço de cana e carvão típicos.

	Combustíveis			
	Bagaço ^(a)		Carvão ^(b)	
	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca
PCS (kJ/kg)	8.727	18.254	30.238	31.013
Umidade (%)	52,19	-	2,5	-
Carbono (%)	22,82	47,73	75,0	76,92
Hidrogênio (%)	2,73	5,71	5,0	5,13
Nitrogênio (%)	0,23	0,48	1,5	1,54
Oxigênio (%)	20,10	42,04	6,7	6,87
Cinzas (%)	1,9	3,97	7,0	7,18
Enxofre (%)	0,02	0,04	2,3	2,36
Cloro (%)	0,01	0,02	-	-
Total (%)	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: (a) acervo pessoal SAMPAIO, R. P. e (b) STEAM, 2005, , adaptado pela autora.

Na tabela 2.4, é mostrado o poder calorífico superior, ou seja, a energia liberada por unidade de massa dos combustíveis. O carvão apresenta um PCS muito maior, quase o dobro, que o do bagaço, na prática isso significa que é necessário uma quantidade de carvão bem menor que a de bagaço para se produzir a mesma quantidade de energia.

Outro ponto que muito divergente entre os combustíveis é o teor de oxigênio. O bagaço é muito oxigenado enquanto o carvão quase não apresenta este elemento. A presença deste elemento no combustível exige uma quantidade um pouco menor de ar para que a combustão ocorra completamente, isto é, o oxigênio do combustível auxilia o processo de queima.

A quantidade de enxofre presente no carvão é relativamente alta e preocupante. Este elemento ao reagir com o oxigênio produz dióxido de enxofre (SO_2) em sua combustão completa e caso a combustão seja incompleta há a formação de diferentes óxidos de enxofre, que são comumente generalizados por SO_x . Tanto o produto da combustão completa do enxofre (SO_2) como o da incompleta (SO_x) são potencialmente corrosivos caso sejam dissociados, tornando-se eletricamente carregados. Podem formar ácidos fortes que atacam a parte metálica dos equipamentos e quando liberados na atmosfera podem provocar chuva ácida. Para o bagaço não existe esta preocupação, pois geralmente não são constituídos por enxofre, e quando se registra a presença são apenas traços do elemento.

O nitrogênio está presente em ambos, porém numa quantidade um pouco maior no carvão. Este elemento também pode ser perigoso, pois tem como produto de sua combustão completa e incompleta os óxidos de nitrogênio, também conhecidos por NO_x . Estes produtos são prejudiciais à saúde humana e corrosivos para os equipamentos metálicos.

O cloro é um elemento muito preocupante, pois em altas temperaturas pode reagir formando dioxinas e furanos, que são compostos de alta periculosidade para a saúde humana. O elemento também pode reagir e formar ácido clorídrico (ácido muito forte) que é altamente corrosivo. O carvão não apresenta cloro em sua composição, no entanto, o bagaço pode apresentar algum traço deste elemento.

Um elemento que não está apresentado na tabela 2.4, mas que também precisa de atenção é o potássio (K). Geralmente faz parte da composição das biomassas, pois estas utilizam fertilizantes em suas plantações que por sua vez são constituídos por sais de potássio. Ao reagir durante a combustão pode se depositar sobre a superfície da caldeira, interferir na troca térmica e consequentemente na eficiência global. Para as caldeiras equipadas com leito fluidizado a atenção deve ser redobrada, pois se trata de um elemento alcalino com potencial para sinterizar, aglomerar, o material inerte, a areia do leito.

O último componente a ser discutido são as cinzas. O teor de cinzas do carvão é bastante alto se comparado com os valores para o bagaço. Neste caso, deve-se atentar para o sistema de remoção de cinzas, pois será toda descartada para este sistema. Esta grande quantidade de cinzas provenientes do carvão podem ser reutilizadas na produção de asfaltos ou concretos, visto que não há presença de metais pesados na análise elementar do carvão.

2.3.2. Combustão de resíduos

O resíduo sólido urbano, RSU, é amplamente utilizado na Europa, Estados Unidos e Japão como combustível. No Brasil, esta tecnologia ainda vem sendo implantada de forma gradativa.

Existem dois processos distintos de preparação do RSU para que sua combustão aconteça. O primeiro processo, conhecido como “mass burn” o resíduo não passa por qualquer processo de separação, tratamento ou redução no dimensionamento. O resíduo coletado pelos caminhões de lixo já é descartado em um bunker que é utilizado para alimentar a caldeira (ROBINSON, ROHR, 1986). Estas caldeiras são chamadas de incineradores, antigamente, na década de 60, estes equipamentos operavam em baixas temperaturas, sem controle de poluição atmosférica, e infelizmente, eram fontes potenciais de poluição (PICHTEL, 2005). Atualmente os incineradores existem, e estão adequados as exigências ambientais e sem prejudicar a saúde humana. A figura 2.9 mostra uma planta típica de queima de resíduo utilizando o processo “mass burn”.

Figura 2.9: Sistema típico de queima de resíduo pelo processo “mass burning”. Fonte: STEAM, 2005.

Uma planta típica de processamento de resíduo por “mass burn” é composta por uma área onde os caminhões possam manobrar e descarregar o lixo no fosso de armazenamento. Este fosso de armazenamento é grande o suficiente para que a planta opere vinte e quatro

horas por dia durante sete dias da semana. O operador da grua de alimentação abastece a caldeira com o resíduo. A temperatura de combustão fica entre 815 a 1095°C, para garantir uma eficiência de combustão maior e diminuir a emissão de odores (PICHTEL, 2005). Os gases de passam por um lavador de gases e um filtro de mangas para garantir a remoção dos compostos nocivos a saúde e ao meio ambiente.

Gittinger e Arvan (1998) fizeram observações interessantes sobre a utilização de resíduos sólidos urbanos (RSU) como combustível para gerar vapor e energia elétrica. O uso de RSU como combustível recebeu uma atenção renovada como um componente-chave para um programa integrado de gestão de resíduos. Outra opção para a combustão de RSU era transformá-lo em combustível derivado de resíduo (CDR). O CDR é geralmente considerado um combustível de qualidade superior ao RSU devido à sua natureza mais homogênea e sua quantidade reduzida de material não-combustível. Os testes foram realizados em duas caldeiras de capacidade de 815 t/dia de CDR, localizadas nas instalações de Palm Beach Recuperação de Recursos em West Palm, Florida, EUA. Estas caldeiras estavam em operação desde 1989, estavam equipadas com grelha rotativa, alimentadores dedicados a alimentação de CDR com espargidor pneumático, ar secundário em dois níveis e um queimador de partida. Foi necessário o aumento da vazão de ar secundário para melhorar a queima no interior da fornalha. A corrosão pode acontecer pelas reações de cloretos de hidrogênio (HCl) com as paredes, pelos sais formados pelo sódio (NaCl) e potássio (KCl) depositados nas paredes e por baixo ponto de fusão dos cloretos. A preocupação com a corrosão exigiu que algumas medidas fossem tomadas. Na parte inferior da fornalha foi acrescentado tubos pinados para adição de refratário, apenas os primeiros 9,1 m a contar da grelha receberiam este refratamento o restante da parede seria de tubos extrudados com 2 materiais diferentes, Inconel na parte externa, para evitar a corrosão, e aço carbono na parte interna do tubo. No superaquecedor foi utilizado o espaçamento paralelo e tubos de Incoloy na região mais quente do tubo, além disso, foi restringida a velocidade dos gases pela metade da permitida em projeto para evitar depósitos e consequentemente problemas futuros de corrosão.

De um modo geral, a combustão completa do material orgânico presente no resíduo pode ser representada pela equação 2.1.

Os demais componentes também tendem a seguir o mesmo princípio, produzir seu óxido e água. Os gases como SO_x , NO_x e HCl são bastante produzidos nos incineradores, pois

não há tratamento prévio do resíduo. O enxofre está presente em pneus, gesso e resíduo de jardim. Durante a combustão completa do enxofre é formado dióxido de enxofre (SO₂), conforme indicado na reação 2.2.

Este óxido pode causar irritações no sistema respiratório e corroer metais e rochas. Devido à presença de excesso de ar na fornalha, o dióxido de enxofre (SO₂) reage novamente com o oxigênio, produzindo o trióxido de enxofre, conforme exibido na equação 2.3.

O produto da reação 2.3, em contato com a água reage, água formando ácido sulfúrico, como representado na equação 2.4.

Este ácido é altamente corrosivo para a pele e mucosa, está ligado a vários problemas respiratórios. É o principal componente da chuva ácida, danifica vários materiais e é perigoso ao meio ambiente (PICHTEL, 2005).

O nitrogênio presente nos resíduos alimentares e jardinagem produz óxidos conforme as equações 2.5 e 2.6.

O produto desta reação em contato com a água forma ácido nítrico, outro componente da chuva ácida. A formação do ácido nítrico está indicada na equação 2.7.

Os óxidos de nitrogênio também são responsáveis pela formação da bruma fotoquímica, que não será discutida, por não ser relevante ao trabalho.

Foi observado por Madsen (2009) que a quantidade de resíduos sólidos urbanos continuou aumentando e o poder calorífico dos resíduos cresceu rapidamente. O resultado combinado foi uma demanda crescente por novas capacidades de tratamento térmico. Uma solução alternativa para novos projetos para geração de energia através de resíduo (em inglês,

“waste-to-energy”) foi uma expansão e melhoria técnica das instalações de incineração existentes. Esta foi uma opção vantajosa para as empresas de gestão de resíduos, pois evitaram a síndrome de NIMBY (em inglês, “not-in-my-back-yard”, tradução livre não-no-meu-quintal) e as dificuldades na obtenção de licenças para projetos verdes (sustentáveis). Além disso, o custo de investimento por tonelada de resíduos queimados é menor do que para uma nova linha de incineração.

Madsen (2009) apresentou as ideias e princípios básicos utilizados em projetos de melhorias para plantas existentes de combustão de resíduos e geração de energia elétrica (“waste to energy”). O núcleo do trabalho foi uma combinação de um projeto de uma nova fornalha, novas zonas de desgaste refrigeradas a água, grelhas de combustão e novos sistemas de controle. Além disso, a modelagem através de elementos finitos ou CFD (Computational Fluid Dynamics – CFD) foi uma ferramenta importante na fase de projeto, e demonstrou o processo de um projeto de fluidodinâmica aplicada na empresa, Babcock & Wilcox Volund (B&W Volund). O estudo de CFD possibilitou verificar um grande número de fatores críticos, como velocidades, a mistura de produtos de combustão e de ar secundário, a concentração de oxigênio e CO, temperatura, temperatura da superfície, corrosão etc. Estes resultados foram extremamente valiosos no caso de expansão das instalações de incineração existentes, porque muitos dos parâmetros do processo devem estar dentro dos limites da antiga fábrica. A Babcock & Wilcox Volund demonstrou que é possível conseguir um aumento de 25% a 30% na produção de energia através de resíduos.

A combustão de RSU traz um problema que requer um tratamento especial para viabilizar a continuidade desta combustão, a corrosão.

O cloro presente no RSU proveniente de tintas, corantes, materiais a base de PVC e papel branco, produz hidreto de cloro (gasoso), este produto em contato com a água reage produzindo ácido clorídrico. Ácido forte corrosivo para olhos, pele e mucosa e também faz parte dos componentes da chuva ácida (PICHTEL, 2005).

A corrosão em equipamentos que queimam RSU é geralmente causada por compostos de cloro, que se depositam na fornalha, superaquecedores e feixe tubular. Muitas formas de corrosão podem acontecer, mas as principais delas são:

- Corrosão por hidrocarbonetos nos gases de combustão;

- Corrosão por cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) depositados nas superfícies dos tubos;
- Corrosão por baixo ponto de fusão dos cloretos de metais, principalmente de zinco (ZnCl_2) e chumbo (PbCl_2);
- Corrosão por sais molhados sobre os tubos, enquanto a caldeira esta inoperante, circuito água e vapor.

A taxa de perda de material do tubo devido à corrosão está ligada a alta temperatura de metal do tubo. Quanto maior for a temperatura de metal, maior será a taxa de corrosão, ou seja de perda de material deste tubo. Caldeiras que operam com pressões mais elevadas apresentam em seus tubos temperatura de metal mais alta, e, portanto, podem apresentar taxas maiores de perda de material (STEAM, 2005).

A atmosfera no interior da fornalha de caldeiras que queimam resíduos é constantemente alternada entre uma atmosfera oxidante (excesso de oxigênio para a combustão) e uma atmosfera redutora (deficiência de oxigênio para a combustão), fato que acelera rapidamente o processo de corrosão. Para evitar esta corrosão precoce da região inferior da fornalha (próxima ao equipamento de combustão), toda a região é cercada por uma parede refratária de nove metros de altura, assegurando que a atmosfera em contato com a fornalha seja apenas a atmosfera oxidante.

Esses problemas de corrosão durante a queima de resíduos foi superada com projetos mais modernos, com a adição de metais nobres e concretos refratários mais avançados, no entanto, para se construir estes novos projetos é necessário um altíssimo grau de investimento, que só é realizado quando realmente não existe alternativa. A solução para a queima de resíduos é processá-lo e transformá-lo em CDR, e este sim, queimar com algum outro combustível convencional, em equipamentos convencionais.

A utilização de CDR na combustão reduz a emissões de compostos nocivos a saúde, ao meio ambiente e os elementos corrosivos aos equipamentos. O CDR passa por diversas etapas de separação, segregação e algumas vezes separam também por densidade, retirando as impurezas do RSU e deixando apenas o material combustível, aumentando assim a eficiência de combustão. A figura 2.10 mostra uma planta típica para 100% de CDR.

Figura 2.10: Sistema típico de queima de 100% CDR. Fonte: STEAM, 2005.

A planta para 100% de queima de CDR é muito parecida com as caldeiras existentes nas usinas de açúcar e álcool quando comparados os equipamentos instalados. Apresenta um galpão de armazenamento de CDR, pois não pode ser exposto ao tempo e possíveis intempéries para não se decompor. Sistemas de esteiras, roscas, transportadores vibratórios levam o CDR até os alimentadores de combustível na caldeira. Os gases de combustão passam por coletores de pó, pode ser um ciclone e um filtro de mangas, a não adição de água aos gases evita a formação dos gases ácidos, e a possível corrosão do restante do equipamento. As cinzas são recolhidas por via seca e descartadas em local apropriado.

O mais viável economicamente, sem degradar o meio ambiente e prejudicar a saúde humana é o uso do CDR como combustível auxiliar. Desta maneira os equipamentos ficam mais baratos por não haver necessidade de queimar 100% CDR e, portanto, um equipamento dedicado a esta combustão. Por exemplo, pode ser realizada a combustão consorciada de bagaço de cana e CDR.

A tabela 2.5 apresenta análises elementares de uma biomassa muito utilizada no estado de São Paulo, bagaço de cana de açúcar e um CDR produzido no estado.

A mesma análise realizada anteriormente entre o bagaço e o carvão será feita para o bagaço e o CDR. O poder calorífico superior do CDR (base úmida) é maior que o do bagaço, isso significa que é possível se ter a mesma quantidade de calor fornecida pelo bagaço com uma quantidade menor de CDR.

Tabela 2.5: Poder calorífico superior e análise elementar de bagaço de cana e CDR típicos.

	Combustíveis			
	Bagaço ^(a)		CDR ^(a)	
	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca
PCS (kJ/kg)	8.727	18.254	13.377	18.122
Umidade (%)	52,19	-	26,19	-
Carbono (%)	22,82	47,73	34,72	47,04
Hidrogênio (%)	2,73	5,71	4,77	6,46
Nitrogênio (%)	0,23	0,48	1,14	1,54
Oxigênio (%)	20,10	42,04	24,49	33,17
Cinzas (%)	1,9	3,97	8,31	11,25
Enxofre (%)	0,02	0,04	0,05	0,07
Cloro (%)	0,01	0,02	0,28	0,38
Mercúrio (%)	0,00	0,00	< 0,07	< 0,09
Total (%)	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: (a) acervo pessoal SAMPAIO, R. P..

A quantidade de cinzas é maior no CDR, por isso o sistema de remoção deve ser bem dimensionado para não haver intercorrências durante a operação.

É importante ressaltar os altos valores para o nitrogênio, enxofre e cloro no CDR quando comparados com os valores do bagaço. Estes elementos são característicos no RSU, altamente poluentes, por isso a necessidade da queima consorciada entre o CDR e o bagaço. A tabela 2.6 contém as análises e as temperaturas de fusibilidade das cinzas do bagaço e do CDR.

Na análise das cinzas, os altos teores dos óxidos de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O) aumentam a alcalinidade produzida, ou seja, pode haver aglomeração do leito ou depósitos sobre as superfícies dos tubos.

Tabela 2.6: Análise e temperaturas de fusibilidade das cinzas de bagaço de cana e CDR típicos.

Componente das cinzas	Combustíveis	
	Bagaço ^(a)	CDR ^(a)
SiO ₂ (%)	82,23	43,34
Al ₂ O ₃ (%)	7,59	16,87
TiO ₂ (%)	0,86	2,34
Fe ₂ O ₃ (%)	3,07	3,76
CaO (%)	1,32	22,40
MgO (%)	0,82	2,19
K ₂ O (%)	2,46	1,98
Na ₂ O (%)	0,18	3,29
SO ₃ (%)	0,77	1,88
P ₂ O ₅ (%)	0,62	1,59
SrO (%)	0,01	0,09
BaO (%)	0,01	0,18
MnO ₂ (%)	0,06	0,09
ZnO (%)	-	0,04
Total (%)	100,00	100,00
Temperatura de fusibilidade das cinzas		
Temp. Inicial de Deformação – TID (°C)	1.271	1.170
Temp. Amolecimento – TA (°C)	1.304	1.195
Temp. Hemisférica – TH (°C)	1.349	1.228
Temp. Fluidez – TF (°C)	1.416	1.263

Fonte: (a) acervo pessoal SAMPAIO, R. P..

Na Finlândia, Vesterinen, Railli e Martti (1996) avaliaram as emissões de poluentes orgânicos (dioxinas, furanos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) quando queimando CDR, cavacos de madeira e turfa moída em uma caldeira de leito fluidizado borbulhante de 4 MW. O combustível testado era formado por no máximo dois componentes, turfa e CDR ou cavaco de madeira e CDR. Foram realizados oito experimentos, iniciando com 100% do combustível principal, turfa ou cavaco de madeira, em cada um dos testes se retirava 15% em energia do combustível e acrescentava o equivalente de CDR. Para a relação cavaco de madeira e CDR, obtiveram a composição máxima de 45% de CDR e para a relação turfa e

CDR obtiveram a relação máxima para CDR de 30%. Na tabela 2.7 mostra o combustível e a proporção utilizada de cada teste.

Tabela 2.7: Combustíveis e proporções utilizadas nos testes.

Teste	Combustível	Proporção em energia
1	cavaco de madeira	100%
2	cavaco de madeira : CDR	85% : 15%
3	cavaco de madeira : CDR	70% : 30%
4	cavaco de madeira : CDR	55% : 45%
5	turfa	100%
6	turfa : CDR	85% : 15%
7	turfa : CDR	85% : 15%, efeito na temperatura do leito.
8	turfa : CDR	70% : 30%

Fonte: VESTERINEN, RAILI, MARTTI, 1996.

As análises imediata e elementar de cada mistura e o PCI em base seca de cada teste estão indicados na tabela 2.8.

Tabela 2.8: Análises imediata e elementar de cada teste e o PCI em base seca.

Teste	Umidade (%)	Material Volátil (%)	Cinzas (%)	PCI bs (MJ/kg)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
1	45,2	80,4	2,60	18,75	49,9	5,30	0,23	0,01	0,04
2	41,8	78,9	3,45	19,43	50,8	5,57	0,68	0,07	0,12
3	42,0	77,8	5,78	20,04	50,8	6,46	0,73	0,12	0,19
4	41,6	77,6	6,70	20,14	51,2	6,70	0,66	0,12	0,33
5	46,0	68,6	4,33	21,23	55,5	5,34	1,83	0,17	0,03
6	45,7	69,1	4,87	21,05	54,5	5,58	1,93	0,15	0,05
7	46,7	67,6	7,32	20,49	53,2	5,58	1,95	0,16	0,08
8	44,4	69,1	6,45	20,85	53,7	5,43	2,02	0,17	0,10

Fonte: VESTERINEN, RAILI, MARTTI, 1996.

Os resultados dos testes foram satisfatórios. As concentrações de dioxinas e furanos encontradas foram baixas, a concentração de CO um pouco elevada, mas típica de uma central térmica. As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) foram bastante

elevadas, mas todos os poluentes medidos ficaram abaixo do exigido pela legislação (VESTERINEN, RAILI, MARTTI, 1996).

Na França, Durcarne et al. (1998), fizeram um experimento em uma caldeira piloto de leito fluidizado circulante de 25 kW, substituindo parte do combustível principal, carvão, por resíduos sólidos urbanos (RSU) e observaram o comportamento das emissões dos seguintes poluentes: NO, N₂O, HCl, SO₂ e CO. A adição de RSU mostrou uma redução nas emissões de N₂O e de SO₂. Em contra partida, o cloreto de hidrogênio (HCl) e o óxido nítrico (NO) aumentaram com a quantidade de resíduos adicionados. As emissões de CO foram baixas quando a quantidade do combustível testado (RSU) era pequena, mas com o aumento da quantidade de resíduo no combustível, conseqüentemente o aumento do teor de cloro, aumentou a concentração de CO, pois o HCl inibiu a oxidação (queima completa) do CO.

No Japão, Piao et al. (2000) fizeram um experimento em um incinerador piloto equipado com leito fluidizado borbulhante para queima de CDR com duas fontes diferentes de matéria prima, CDR-A e CDR-B, para analisar as emissões de CO, NO_x, SO_x e HCl nos gases de combustão. Quando comparados os dois combustíveis, verificou-se que o CDR-A apresentava uma densidade mais baixa, porém o poder calorífico era maior. Considerou-se também alterar a quantidade de ar utilizada para a queima, variando o excesso de ar, e os pontos onde o ar era introduzido no incinerador (ar primário e secundário). Para ambas as amostras quando liberado o ar secundário as concentrações de CO diminuíram. Observaram também que quando o excesso de ar era introduzido apenas no ar primário havia um aumento na concentração de NO_x, por outro lado quando parte deste ar era introduzido de forma eficaz no ar secundário, a concentração de NO_x reduzia. O último poluente analisado, HCl, apresentou concentrações sempre inferiores a 60 ppm (partes por milhão), isto é, o calcário adicionado juntamente com o combustível apresentou uma taxa de remoção superior a 70% comprovando a efetividade de captura do HCl mesmo em temperaturas do leito relativamente altas, superiores a 900°C.

Na Espanha, Ferrer et al. (2005), avaliaram em leito fluidizado circulante de 100 kW e 4 MW a combustão de carvão isolado ou em conjunto com CDR para verificar as incrustações e corrosões em usinas eficientes (vapor a altas temperaturas), devido à vaporização e condensação dos cloretos alcalinos, principalmente de sódio (Na) e potássio (K), nos tubos. A máxima substituição foi de 40% de CDR em energia, sem risco para as caldeiras. Esta taxa só foi atingida pelo melhoramento da qualidade do carvão usado. Os aluminossilicatos livres no

carvão capturaram os cloretos alcalinos vaporizados impedindo o cloro de se condensar nos superaquecedores, evitando incrustações e corrosões de alto nível. Foram utilizadas dois tubos para simular o que aconteceria nos superaquecedores. Como resultado, os cloretos alcalinos condensados em partículas mais grosseiras nas cinzas volantes, tendem a depositar-se no plano de entrada dos gases pelo impacto inercial, ao vez de condensar ou fundir no plano de saída dos gases.

A tabela 2.9 apresenta as análises imediata e elementar dos combustíveis utilizados nas caldeiras durante os testes.

Tabela 2.9: Análises imediata e elementar de cada combustível.

	Carvão polonês		Carvão Sul-Africano		Peletes de CDR	
	100 kW	4 MW	100 kW	4 MW	100 kW	4 MW
Umidade (%)	5,6	6,6	5,2	n.a.	8,1	5,0
Voláteis (%)	30,6	28,6	26,7	n.a.	79,2	77,9
Cinzas (%)	12,8	16,2	15,4	n.a.	9,11	8,7
Carbono (%)	72,5	74,8	70,40	n.a.	54,2	56,7
Hidrogênio (%)	4,55	4,5	3,95	n.a.	8,00	8,2
Nitrogênio(%)	1,20	1,1	1,61	n.a.	0,67	0,2
Enxofre (%)	0,66	0,67	0,59	n.a.	0,15	0,14
Cloro (%)	0,17	0,15	0,03	n.a.	0,65	0,25
PCS (MJ/kg)	29,1	28,5	27,4	n.a.	22,8	21,5
PCI (MJ/kg), bs	26,6	25,6	25,5	n.a.	20,6	18,6

n.a. = não analisado.

Fonte: FERRER et al., 2005.

Em Taiwan, Wan et al. (2008) estudaram a co-combustão de carvão com uma mistura CDR densificado, lodo e resíduos de pneus, em uma caldeira 130 t/h de vapor de leito fluidizado circulante e cogeração de 27 MW para investigar a viabilidade do CDR, utilizando como combustível complementar em uma caldeira alimentada a carvão comercial tradicional. A tabela 2.10 apresenta as análises imediata e elementar de cada combustível.

Os testes foram realizados na capacidade máxima da caldeira, ou seja, 27 MW ou 103 MWt. A quantidade de resíduos de pneus e lodo foi fixada durante os testes e a substituição de CDR foi calculada com base na energia removida de carvão (WAN et al., 2008).

Tabela 2.10: Análises imediata e elementar dos combustíveis.

Propriedades	Carvão	Resíduos de pneus	Lodo de papel	CDR-5
Análise Imediata (% em massa)				
Umidade	5,20	4,03	63,47	4,50
Cinzas	4,18	8,16	10,22	6,37
Voláteis	46,31	63,82	21,88	81,17
Carbono fixo	44,30	23,99	4,43	7,97
PCI (MJ/kg)	20,84	33,79	2,54	23,88
Análise elementar (% em massa)				
Carbono	53,31	76,70	8,75	45,98
Hidrogênio	5,13	5,76	1,25	6,43
Oxigênio	29,96	2,73	15,73	34,55
Nitrogênio	1,27	0,36	0,35	0,25
Enxofre	0,90	2,17	0,22	1,08
Cloro	0,06	0,09	0,02	0,85

Fonte: WAN, et al., 2008.

A tabela 2.11 apresenta as condições dos cinco testes realizados e a quantidade de cada combustível.

Tabela 2.11: Dados de combustíveis e da caldeira durante os testes.

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Duração (dia)	14	7	7	7	7
Carvão (t/dia)	265	219	190	160	137
CDR-5 (t/dia)	0	40	80	100	120
Resíduos de pneus (t/dia)	113	118	114	118	120
Lodo (t/dia)	107	95	106	116	119
Taxa de co-combustão (% energia)	0	10	20	25	30
Vazão de ar (Nm ³ /min)	2.100 ~ 2.600				
O ₂ nos gases de combustão (%)	4,3 ~ 5,1				
Temperatura da fornalha (°C)	850				

Fonte: WAN, et al., 2008.

Os resultados mostram que as emissões de NO_x e SO_x diminuíram à medida que a proporção de CDR-5 alimentada aumentou, mas que o CO, LOI (Loss on Ignition”, composto basicamente por carbono não-queimado), emissões de dioxina, e teor de Cl nas cinzas volantes e cinzas mostraram uma tendência reversa (WAN et al., 2008).

Em Taiwan, Chyang et al. (2010) investigaram em um combustor de leito fluidizado borbulhante com vórtex (em inglês, “vortexing fluidized bed combustor - VFBC”) as emissões de poluentes a partir da queima mista entre carvão e CDR-5. O calcário (CaCO₃) foi injetado na câmara de combustão a 850°C para absorver o HCl. As emissões de NO_x e HCl aumentaram com o aumento da taxa de CDR-5 utilizada na incineração. Observaram que a concentração de NO_x é maior na região inferior da câmara de combustão do que no topo da fornalha e a liberação de HCl é inversa a de NO_x, é maior no topo. Verificaram também que a concentração de HCl diminui com o aumento da relação molar de Ca/Cl, porém esta redução só é significativa para uma relação molar de valor até 5. Demonstraram ainda que a combustão incompleta foi a principal causa para a formação de dioxinas (PCDDs) e furanos (PCDFs), embora a adição de calcário fizesse com que estas emissões diminuíssem ligeiramente.

Na Itália, Arena (2012) apresentou uma revisão bibliográfica rica em dados de processos e aspectos tecnológicos de gaseificação de resíduos sólidos urbanos. Descreveu algumas etapas do processo, modo de se operar e alguns parâmetros de desempenho. Fez uma análise comparativa dos possíveis reatores que poderiam ser utilizados para a gaseificação: leito fixo, leito fluidizado, leito arrastado, eixo vertical em movimento, fornalha com grelha, forno rotativo e reator de plasma. Apresentou algumas possíveis configurações de plantas para a geração de vapor e energia elétrica. Discutiu também o desempenho dos principais gaseificadores comerciais e concluiu que são capazes de atender as exigências das novas leis europeias e acordos mundiais de emissões e, junto com a coleta seletiva, podem reduzir a deposição dos resíduos sólidos urbanos em aterros.

2.4. Deposição

A remoção das cinzas do equipamento precisa ser realizada constantemente para evitar uma possível parada de emergência para manutenção por conta de alguma deposição, corrosão ou aglomeração, causada pelas cinzas do combustível.

Para prever o comportamento das cinzas em temperaturas elevadas o método mais utilizado é a medição da temperatura de fusibilidade das cinzas. Um dos procedimentos usados para a obtenção dessas temperaturas é a preparação de uma amostra de cinzas sob condições oxidantes a temperaturas de 799 a 899°C. A amostra de cinzas é prensada em um molde para formar uma pirâmide triangular cônica, com base de 19 mm e altura de 6,35 mm. O cone moldado é aquecido em um forno a uma taxa de 8°C por minuto. A atmosfera do forno é regulada para promover condições de oxidação ou de redução. São definidas quatro temperaturas em que o cone se funde e deforma que são:

- 1) Temperatura inicial de deformação (TID): a temperatura na qual a ponta do cone começa a fundir ou a apresentar sinais de deformação.
- 2) Temperatura de amolecimento (TA): a temperatura na qual o cone se deformou para uma forma esférica, onde a altura do cone é igual à largura da base ($H = L$), a temperatura de amolecimento também é conhecida como temperatura de fusão.
- 3) Temperatura hemisférica (TH): a temperatura na qual o cone se fundiu em forma de uma protuberância esférica e a altura é igual à metade da largura da base ($H = 0,5L$).
- 4) Temperatura de fluidez (TF): a temperatura na qual o cone de cinza se fundiu em uma camada quase plana, com altura máxima de 1,59 mm.

Por se tratar de um procedimento estritamente empírico, uma tolerância de 56 a 83°C é permitida quando o teste é desenvolvido por operadores ou aparatos diferentes. A figura 2.11 indica as formas destas quatro temperaturas citadas acima (STEAM, 2005).

Figura 2.11: Formas específicas de fusão e deformação das cinzas pela temperatura. Fonte: STEAM, 2005.

Uma das formas de classificação das cinzas é como ligníticas ou betuminosas. As cinzas betuminosas são definidas quando há mais Fe_2O_3 do que a soma de CaO e MgO em sua composição. Quando o teor de Fe_2O_3 é menor do que a soma de CaO e MgO ela é classificada como lignítica.

Outra forma de classificação das cinzas é em básica e ácida. As cinzas básicas são constituídas de ferro, dos metais alcalinos terrosos, cálcio (Ca) e magnésio (Mg) mais os metais alcalinos, sódio (Na) e potássio (K). As cinzas ácidas são definidas pela presença de silício, titânio e alumínio. As cinzas básicas e ácidas tendem a se combinar e formarem compostos com temperaturas de fusão baixas. As experiências mostram que proporções relativas dos constituintes básicos e ácidos indicam as características do comportamento de fusão e viscosidade das cinzas.

A análise elementar das cinzas é utilizada para se calcular as porcentagens de base (%B) e ácido (%A), bem como a taxa base/ácido (B/A), que estão representadas nas equações 2.8, 2.9 e 2.10, respectivamente.

$$\%B = \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \cdot 100}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} \quad (2.8)$$

$$\%A = \frac{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) \cdot 100}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} \quad (2.9)$$

$$\frac{B}{A} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \quad (2.10)$$

A taxa base/ácido (B/A) se estende de cerca de 0,1 para cinzas altamente ácidas a 9,0, para cinzas básicas. Quando as cinzas são altamente ácidas ou básicas geralmente apresentam altas temperaturas de fusão.

No entanto, a presença de constituintes básicos em uma cinza ácida tende a reduzir a temperatura de fusão e a viscosidade da mistura. Por outro lado, a temperatura de fusão e viscosidade de cinzas básicas são reduzidas em proporções relativas aos constituintes ácidos. Quando a porcentagem básica e a porcentagem ácida são quase iguais, a temperatura de fusão e a viscosidade das cinzas tendem a ser reduzidas a níveis mínimos. Esta tendência é mostrada na figura 2.12. De acordo com o gráfico da figura 2.12, as temperaturas mínimas de fusão ocorrem normalmente em cinzas com cerca de 40 a 45% de componentes básicos em sua formação, o que equivale a valores de 0,7 a 0,8 para a taxa base/ácido (B/A). Taxas base/ácido (B/A) entre 0,5 a 1,2 são geralmente consideradas para indicar um elevado potencial de escória (STEAM, 2005).

Figura 2.12: Temperaturas de fusão das cinzas pela porcentagem de componentes básicos. Fonte: STEAM, 2005.

As cinzas podem formar dois tipos de depósitos: escória e incrustação. A escória ocorre em seções da caldeira que estão expostas diretamente a radiação da chama. O mecanismo de formação de escória envolve aderência, fusão e sinterização das cinzas. O depósito reconhecido como escória consiste de uma camada interna em pó, seguido por compostos de silicatos e alcalinos. A escória também pode se estender para a superfície convectiva se as temperaturas do gás não estiverem suficientemente reduzidas. A maioria das partículas de cinzas derretem ou amolecem nas temperaturas combustão. A razão tempo-temperatura ou a taxa de arrefecimento das partículas determina o seu estado físico (sólido, líquido ou plástico) em um dado local na fornalha. Geralmente, a fim de aderir a uma superfície limpa e formar um depósito, a partícula deve ter uma viscosidade baixa o suficiente para umedecer a superfície do tubo (STEAM, TORTOSA-MASIÁ, A.A, et al., 2005).

A incrustação é definida como a formação de depósitos de alta temperatura ligados em superfícies absorventes de calor por convecção, como superaquecedores e reaquecedores, que não são expostas ao calor radiante. A figura 2.13 indica os locais onde se encontra a maior quantidade de formação de escória e incrustação. O mecanismo de incrustação é causado pela vaporização dos elementos inorgânicos voláteis do combustível durante a combustão. Como o calor é absorvido e as temperaturas são reduzidas na secção de convecção da caldeira, compostos formados por estes elementos condensam sobre as partículas de cinzas e as superfícies de aquecimento, formando uma cola que inicia a deposição. (STEAM, TORTOSA-MASIÁ, A.A, et al., 2005).

Figura 2.13: Localização das regiões de maior formação de escória e incrustação. Fonte: TORTOSA-MASIÁ, A.A, et al, 2005.

Para facilitar o manuseio e prevenção contra depósitos indesejáveis, as cinzas podem ser classificadas com índices de intensidade de depósitos para escória e incrustação, quando classificadas em betuminosas e ligníticas. Como a classificação em betuminosa e lignítica já foi definida acima, bem como foi introduzido o conceito de cinza ácida e básica, agora a classificação é um pouco mais detalhada, e referenciada à escória e a incrustação.

O cálculo do índice de escória (I_e) para cinzas betuminosas utiliza a taxa base-ácido presente nas cinzas (B/A), apresentada na equação 2.10, e a quantidade de enxofre (S) no combustível em base seca. A equação 2.11 mostra o índice de escória (STEAM, 2005).

$$I_e = \frac{B}{A} \cdot S = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \cdot S \quad (2.11)$$

Com o auxílio da tabela 2.12, encontra-se o intervalo no qual o índice de escória (I_e) para cinzas betuminosas está definido.

O cálculo do índice de escória (I_e^*) para cinzas ligníticas utiliza a máxima temperatura hemisférica (TH) de oxidação ou redução e a mínima temperatura inicial de deformação (TID), segundo a fórmula apresentada a seguir para temperaturas em graus celsius (STEAM, 2005):

$$I_e^* = \frac{(\text{Máx. TH}) + 4 \cdot (\text{Mín. TID})}{5} \quad (2.12)$$

O potencial de formação de escória (I_e^*) para cinzas ligníticas é mostrado na tabela 2.12.

Tabela 2.12: Potencial de formação de escória para cinzas betuminosas e ligníticas.

Potencial de formação de escória	Cinzas	
	Betuminosas	Ligníticas
Baixo	$I_e < 0,6$	$1.343 < I_e^*$
Médio	$0,6 < I_e < 2,0$	$1.232 < I_e^* < 1.343$
Alto	$2,0 < I_e < 2,6$	$1.149 < I_e^* < 1.232$
Severo	$2,6 < I_e$	$I_e^* < 1.149$

Fonte: STEAM, 2005.

O cálculo do índice de incrustação (I_i) para cinzas betuminosas utiliza a taxa base-ácido presente nas cinzas (B/A), apresentada na equação 2.10, e a quantidade de óxido de sódio (Na_2O) presente nas cinzas. A equação 2.13 indica o índice de incrustação, (STEAM, 2005).

$$I_i = \frac{B}{A} \cdot Na_2O = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \cdot Na_2O \quad (2.13)$$

Com a tabela 2.13, encontram-se os índices de potencial de formação de incrustação (I_i) para cinzas betuminosas.

Tabela 2.13: Potencial de formação de incrustação para cinzas betuminosas.

Potencial de formação de incrustação	Cinzas Betuminosas
Baixo	$I_i < 0,2$
Médio	$0,2 < I_i < 0,5$
Alto	$0,5 < I_i < 1,0$
Severo	$1,0 < I_i$

Fonte: STEAM, 2005.

O índice de potencial de formação de incrustação para cinzas ligníticas depende da soma dos óxidos de cálcio, magnésio e ferro (CaO , MgO , Fe_2O_3) e da quantidade de óxido de sódio (Na_2O) presente nas cinzas. A tabela 2.14 apresenta o índice de potencial de formação de incrustação para cinzas ligníticas.

De posse das informações dos índices de potencial de formação de escória e incrustação é possível prever algumas medidas que devam ser tomadas para que a caldeira não seja prejudicada durante seu período normal de operação. Estes índices servem para

dimensionar a fornalha e posicionar sopradores de fuligem para garantir a limpeza de seu interior.

Tabela 2.14: Potencial de formação de incrustação para cinzas ligníticas.

Potencial de formação de incrustação	Cinzas Ligníticas	
	CaO+MgO+Fe ₂ O ₃ > 20% cinzas	CaO+MgO+Fe ₂ O ₃ < 20% cinzas
Baixo – Médio	Na ₂ O < 3	Na ₂ O < 1,2
Alto	3 < Na ₂ O < 6	1,2 < Na ₂ O < 3
Severo	6 < Na ₂ O	3 < Na ₂ O

Fonte: STEAM, 2005.

Liao, Yang e Ma, (2012) investigaram o comportamento de combustão de palha de arroz cultivado no sul da China, e os comportamentos de transformação e de evolução do potássio. O potássio, um nutriente essencial envolvido no crescimento da biomassa, contribuiu para a problemática da formação de incrustação e escória durante a combustão. Os testes de combustão foram realizados para temperaturas de 350, 400, 500, 600, 700 e 800°C com um tempo de residência de 10 a 1.800 segundos. Os resultados mostraram que os componentes voláteis da palha tiveram boas características de combustão e desvolatilização, enquanto o carvão residual foi relativamente lento para queimar. Em condições de baixa temperatura, a combustão do carvão iniciava-se depois que a desvolatilização estava quase concluída. O cloro apresentou uma volatilidade mais elevada do que os metais alcalinos em condições de combustão. Além disso, a migração de potássio teve a mesma tendência que a libertação de produtos voláteis, indicando que pequenas quantidades de potássio puderam evoluir em conjunto com os voláteis na fase inicial de combustão, isto é, sob a forma de potássio orgânico. Acima de 500°C, mais potássio inorgânico foi liberado para a fase gasosa, principalmente como KCl. Os resultados implicaram que a combustão em baixa temperatura era eficaz para a retenção de cinzas de potássio no interior da palha. Um elevado teor de sílica no material da palha também foi útil para restringir o potássio inorgânico dentro da biomassa residual, mas pode induzir a aglomeração das cinzas da palha.

Liao, Yang e Ma, (2012) notaram também que em temperaturas mais baixas, houve um maior atraso para o carvão de combustão. Estes dois eventos distintos puderam ser facilmente observados em condições de baixa temperatura, quando a liberação de compostos voláteis estava quase concluída, com o carvão apenas começando a queimar. Portanto, a fase gasosa de combustão e a combustão do carvão da palha da biomassa puderam ser separadas controlando a temperatura do reator. Sob condições de baixa combustão ou durante a fase

inicial de queima, a evolução do potássio estava associada com a decomposição da estrutura orgânica, enquanto que as emissões sob as condições de alta temperatura corresponderam à evaporação de sal inorgânico de potássio como um resultado do aumento da pressão de vapor. Um excesso estequiométrico de potássio (K) e de sódio (Na) em relação ao cloro (Cl) foi encontrado por análise energia dispersiva de elétrons (EDX), e a razão molar de (K+Na)/Cl aumentando com a temperatura, indicou que o cloro na palha tinha uma volatilidade maior do que os metais alcalinos, nas condições de combustão. A difração de raios-x (DRX) revelou que os sais de potássio, KCl e K_2SO_4 foram os principais compostos associados com potássio em resíduos de combustão, e KCl foi mostrado por desempenhar um papel dominante na evolução de potássio, enquanto que a contribuição de K_2SO_4 , é limitada. Estes resultados foram verificados por simulação de cálculo de equilíbrio, com o software FactSage. Além disso, a evolução rápida de KCl(s) foi observada acima de 600°C, o que implicou que uma combustão de baixa temperatura era eficaz para a retenção de potássio no interior dos resíduos de combustão. Alto teor de sílica em material de palha é útil para restringir potássio inorgânico dentro da biomassa residual via de formação de silicatos ($K_2O(SiO_2)_n$), que se acredita ser o principal fator responsável pelo problema de escória. Além disso, um fenômeno eutético fundido entre KCl e K_2SO_4 foi observado a 670-800°C, o que provavelmente contribuiu para a formação da escória que foi observada em temperaturas medianas.

2.5. Corrosão

O problema de corrosão em altas temperaturas em plantas que queimam carvão para produzir vapor para gerar eletricidade é um assunto de grande preocupação desde o início do uso do carvão (KHANNA, 2004).

Os superaquecedores e reaquecedores sofrem desde a oxidação em suas superfícies internas até a corrosão nas superfícies externas, a quente no lado fogo. A oxidação é um assunto preocupante acima de 540°C para aço de baixa liga devido aos seus limites de resistência em torno desta temperatura. Aços com alto teor de cromo devem ser usados para maior tensão admissível e melhor resistência a oxidação a vapor. A corrosão do lado fogo nos superaquecedores e reaquecedores em caldeiras de utilidades que queimam carvão é um dos principais problemas que limitam a temperatura do vapor em 540°C nos últimos 40 anos. Em altas temperaturas, a corrosão é causada predominantemente pela oxidação de partes não-resfriadas, como os suportes (hangers) (KHANNA, 2004).

As principais causas da corrosão dos tubos das paredes d'água são: as condições de redução (subestequiométricas) causadas por impactos de pequenas partículas de carvão queimados de forma incompleta, e sal fundido ou ataques relacionados com a escória (slagging). A atmosfera redutora corrosiva pode ser o resultado da reação direta dos tubos das paredes d'água com um ambiente gasoso subestequiométrico contendo enxofre ou carvão parcialmente queimado, contendo pirita de ferro (dissulfeto de ferro, FeS_2), que dão origem a um ambiente localizado corrosivo. As condições redutoras têm dois principais efeitos na corrosão. Primeiro, elas tendem a reduzir a temperatura de fusão de qualquer depósito (slag), o que aumenta a capacidade de dissolver os óxidos normais dos tubos e segundo, o H_2S é estável e consideravelmente mais corrosivo do que o SO_2 predominante sob condições oxidantes (KHANNA, 2004).

Alguns haletos metálicos também apresentam baixos pontos de fusão e alguns até sublimam em temperaturas relativamente baixas. Como resultado, os aços contendo elementos que formam haletos voláteis ou de baixo ponto de fusão podem sofrer corrosão severa em alta temperatura (LAI, 2008).

Os problemas de corrosão em caldeiras alimentadas com CDR são diferentes daqueles encontrados em caldeiras com combustíveis fósseis, pois o CDR é um combustível muito heterogêneo e varia muito dependendo da localização geográfica, país, e “cultura”. Durante a combustão, os metais pesados (Cd, Hg, Pb, Sb, Zn, As, Cl, Br, F, S) podem reagir com o cloro para formar alguns cloretos de baixo ponto de fusão causando problemas graves de corrosão nos materiais dos tubos da caldeira (LAI, 2008).

Muitas fornhas industriais podem conter ambos, cloro e oxigênio. Com a presença de ambos, oxigênio e cloro, a corrosão de metais envolve a combinação de óxidos condensados e cloretos voláteis. Dependendo da quantidade relativa de óxidos e cloretos formados, a corrosão pode seguir uma lei de velocidade parilinear (uma combinação de peso ganho devido a oxidação e peso perdido devido a cloração) ou uma lei de velocidade linear. Para altos níveis de Cl_2 , o primeiro produtos formados pela corrosão é o vapor de cloreto de cobalto, causando a perda de peso para seguir a lei de velocidade linear. Por causa dos produtos voláteis da corrosão, a velocidade de reação pode ser altamente dependente da taxa de fluxo de gás. Para o oxigênio variando de 10 a 50%, a 650°C , a reação de corrosão envolve principalmente a formação de óxido de cobalto, seguindo aproximadamente uma velocidade de reação parabólica (LAI, 2008).

Os problemas de corrosão em caldeiras que queimam resíduo são bem distintos dos problemas de caldeiras que queimam combustível fóssil. O alto teor de cloro em vez do enxofre é essencialmente responsável pela corrosão. O teor médio de cloro no RSU é 0,5%, dos quais cerca de metade está presente como plástico PVC, a outra metade é inorgânica, NaCl. O cloro do PVC é convertido em HCl no processo de combustão. Os cloros inorgânicos são vaporizados na chama e finalmente condensam nos depósitos formados na caldeira ou atravessam a caldeira com os gases de combustão. Os elementos, zinco (Zn), chumbo (Pb) e estanho (Sn) presentes no resíduo também desempenham um papel no processo de corrosão por meio da reação com o HCl para formar cloretos de metais e/ou misturas eutéticas com pontos de fusão baixos o suficiente para causar ataque de sal fundido nas temperaturas de metal das paredes dos tubos (KHANNA, 2004).

A corrosão no interior da caldeira pode ocorrer na fase gasosa ou por sal fundido. Na fase gasosa, o principal composto agente da corrosão é o HCl, no entanto, ele sozinho tem pouco efeito no aço carbono em temperaturas inferiores a 260°C. Porém na presença do excesso de ar da caldeira, o FeCl_2 é rapidamente formado na superfície do aço, o qual é estável nas temperaturas dos tubos das paredes d'água. Entretanto, na temperatura de metal ao redor de 400°C, o que pode ocorrer no superaquecedor, é o FeCl_2 ser ainda mais clorado, formando o volátil, FeCl_3 . Se a temperatura dos gases na região exceder 815°C, o FeCl_3 evaporará rapidamente, e uma corrosão por quebra pode ocorrer (KHANNA, 2004).

A corrosão por sal fundido ocorre nos depósitos formados em caldeiras incineradoras que normalmente contém uma alta porcentagem de zinco e chumbo, com um pouco menos de estanho. Estes elementos, em combinação com o cloro, podem formar compostos de baixa temperatura de fusão ou misturas eutéticas que estariam no estado fundido nas temperaturas de metal dos tubos. Por exemplo, SnCl_2 funde a 246°C e ZnCl_2 a 283°C. A mistura eutética de $\text{PbCl}_2 - \text{FeCl}_3$ funde a 175°C. Consequentemente os ataques por sal fundido por estes cloretos de metais podem ocorrer e serão mais severos do que a corrosão na fase gasosa (KHANNA, 2004).

A combustão de RSU é significativamente diferente do carvão ou óleo porque o resíduo sólido é um combustível heterogêneo. Além disso, o combustível contém numerosas impurezas como o cloro, enxofre, sódio, potássio, cádmio, zinco, chumbo, e outros metais pesados. Por causa dessas impurezas, a queima deste combustível gera um ambiente muito corrosivo que causa sérios problemas para os materiais dos tubos da caldeira. Produtos

gasosos da combustão incluindo N_2 , O_2 , H_2O , SO_2 , HCl , HF , e outras impurezas gasosas como o CO e o HBr , estes componentes são medidos e acompanhados pelos operadores das plantas por apresentarem risco de dano aos materiais presentes na caldeira. Muitos desses cloretos metálicos apresentam alta pressão de vapor e/ou pontos de fusão baixos (LAI, 2008).

Caldeiras que queimam resíduos apresentam muitos problemas precoces de corrosão dos tubos da fornalha e superaquecedores, como a caldeira de $410^\circ C$ e 5 MPa da planta Issy, Paris, sofreu falhas nos tubos das paredes depois de apenas 5000 horas de operação, e a mesma caldeira ainda sofreu sérios problemas de corrosão no superaquecedor desde o início da operação. Na caldeira de $525^\circ C$ e 12 MPa em Mannheim, Alemanha, os tubos da fornalha faliram depois de apenas 3000 horas de operação, e os tubos do superaquecedor faliram depois de apenas 2000 horas de operação (LAI, 2008).

Aços carbono e de baixa liga são muito susceptíveis a corrosão por HCl em temperaturas elevadas. O nível de HCl gerado na combustão de RSU está tipicamente em um intervalo de 100 a 2000 ppm. Como já foi explicado, há um número de metais pesados, como o chumbo (Pb), zinco (Zn), Cádmio (Cd), arsênico (As) e estanho (Sn), juntamente com os metais alcalinos (isto é, Na e K) que estão presentes no RSU. Estes elementos metálicos podem reagir com o cloro para formar vários cloretos que tem pontos de fusão muito baixos. Muitos investigadores consideram que o ataque corrosivo por baixo ponto de fusão de cloretos é o principal meio de corrosão de tubos de caldeiras em plantas WTE (do inglês, “waste-to-energy”) (LAI, 2008).

Um método de proteção efetiva contra a corrosão nas paredes da fornalha foi desenvolvido no período de 1985 a 1986 com a utilização da liga 625 como revestimento ou sobreposição. O desempenho da parede sobreposta de liga 625, nesta primeira sobreposição em paredes d’água provou ser muito bem sucedida durante os próximos 3 ou 4 anos de operação da caldeira. Entre 1989 e 1990, um total de 260.000 libras de liga de 625 de sobreposição de metal foi aplicado em paredes d’água de 29 caldeiras. A sobreposição de liga 625 foi a alternativa encontrada para fornecer uma redução à grande perda de metal em áreas onde o carbono ou baixa liga sofreram inaceitáveis taxas de desgaste. Em muitas plantas, a liga 625, como um revestimento externo ao tubo para proteção contra a corrosão nos superaquecedores (com temperaturas de metal maiores) também mostrou fornecer uma redução significativa nas taxas de desgaste das paredes dos tubos comparada com o carbono e aços de baixa liga. Excelente desempenho foi observado em ligas de 625 sobrepostas em

tubos de superaquecedores em caldeiras na Europa. O revestimento pode ser em forma de solda ou coextrudado no tubo (LAI, 2008).

Os dados sugerem fortemente que o ataque corrosivo acelerado no ambiente de combustão da caldeira WTE é causado pela formação de fases fundidas nos depósitos formados nos tubos. Os sais nos depósitos são principalmente cloretos e sulfatos. Os cloretos apresentam pontos de fusão muito menores do que os sulfatos. Sob as condições de operações de caldeiras WTE, muitos cloretos metálicos podem estar no estado fundido nos depósitos nos tubos das paredes d'água, screen e superaquecedores (LAI, 2008). Isto é ilustrado na figura 2.14, mostrando os pontos de fusão de cloretos.

Figura 2.14: Temperaturas de fusão de vários sais formados em caldeiras WTE. As temperaturas de líquido saturado e vapor superaquecido também estão indicadas para comparação. Fonte: LAI, 2008.

A figura 2.14 mostra que há muitos sais, particularmente cloretos metálicos, que podem se fundir em temperaturas típicas de operação das paredes da fornalha e superaquecedores. O modo comum de ataque corrosivo em liga 625 soldada sobreposta em paredes d'água é o pitting. Quando a corrosão ou o ataque por pitting se torna extensiva a área da parede d'água corroída pode ser reparada por prévio esmerilhamento do metal corroído para posteriormente realizar a solda de sobreposição da liga 625 (LAI, 2008).

No intervalo de temperatura de 370 a 480°C haverá mais sais de cloreto que se tornarão fundidos, como mostrado na figura 2.14. Isto também pode resultar em maiores concentrações de sais de cloretos fundidos nos depósitos de cinzas formados nas superfícies dos tubos. A presença de mais sais de cloretos resultará em mais ataques corrosivos. A temperatura de metal pode afetar significativamente a taxa de corrosão da liga. A reação de corrosão é um processo ativado termicamente, deste modo aumentando a temperatura de metal pode aumentar o intervalo de vários sais de cloretos que se tornam fundidos (LAI, 2008).

Mesmo que a maioria dos sistemas de reciclagem e resíduos seja eficiente sempre existem partes dos fluxos de resíduos que são incapazes de ser reciclados ou não podem ser reciclados de uma maneira econômica. Além disso, a utilização de aterros é cada vez mais inaceitável devido aos problemas associados com o odor, o fogo, a lixiviação de componentes tóxicos e metais pesados em águas subterrâneas e superficiais vizinhas e as emissões gasosas de metano, dioxinas e metais pesados voláteis, os quais resultam em graves danos ambientais. O potencial de mercado para conversão termoquímica de materiais residuais de alta eficiência (por exemplo, na produção de eletricidade) está crescendo, e continuará a crescer, muito rapidamente. A gaseificação de resíduos é uma alternativa de processamento térmico, econômica e ambientalmente saudável para o processo bem estabelecido de incineração de resíduos com recuperação de energia (MORRIS, WALDHEIM, 1998).

Morris e Waldheim, em 1998, com o apoio da empresa sueca TPS Termiska Processer AB (chamada apenas de TPS), trabalharam com o objetivo principal de gerar gás combustível a partir de combustíveis nativos para a Suécia, ou seja, biomassa. Como o clima econômico mudou e, a conscientização dos danos causados ao meio ambiente pelo uso de combustíveis fósseis na produção de energia cresceu, o objetivo do trabalho desenvolvido pela TPS foi alterado para aplicar o processo de gaseificação atmosférica ao aquecimento e geração de energia a partir de matérias-primas, como a biomassa e resíduos sólidos. Quando comparado

os processos de incineração moderna com recuperação de calor e o processo de gaseificação, este último pode permitir um aumento na produção de eletricidade de até 50%. O processo de gaseificação desenvolvido foi baseado em um leito fluidizado circulante de pressão atmosférica acoplado a uma coluna de craqueamento de alcatrão. O gás produzido a partir deste processo é então arrefecido e limpo em equipamento convencional. O gás é limpo o suficiente para ser utilizado em uma caldeira a gás (e, posteriormente, a um motor ou turbina a gás) sem a necessidade de grande limpeza dos gases de combustão, como é normalmente necessário em instalações de incineração de resíduos convencionais. A produção de gás combustível como descrito anteriormente facilita o uso de caldeiras a gás eficientes, proporcionando uma eficiência para a planta elétrica próxima de 30%. A TPS tem realizado uma quantidade considerável de testes em combustíveis derivados de resíduos em sua planta piloto de gaseificação/gás limpo na Suécia. Dois gaseificadores projetados pela TPS estão em operação em Greave-in-Chianti, Itália desde 1992. Esta planta processa 200 toneladas de CDR por dia. Foi previsto que o processo completo de gaseificação da TPS (incluindo o sistema completo de limpeza de gás combustível) deveria ser demonstrado em várias plantas de geração de energia à biomassa com base em turbinas a gás em diferentes partes do mundo. Todo este desenvolvimento e estudo da TPS era provar, em escala comercial, a viabilidade técnica e as vantagens econômicas do processo de gaseificação, quando aplicado a combustíveis derivados de resíduos sólidos. O objetivo da TPS seria alcançado, a curto prazo, através da utilização do gás produzido, limpo e resfriado em uma caldeira a gás e, a longo prazo, através do uso em motores e turbinas a gás. Um estudo para uma usina de cogeração movida a resíduos de 90 MWt na Suécia mostrou que a gaseificação de resíduos sólidos pode competir economicamente com as tecnologias de incineração convencionais.

Chen et al. (2015) investigaram o mecanismo de corrosão e deposição química que ocorrem em uma planta WTE (do inglês “waste-to-energy”) localizada em Tianjin, China, pois existe um potencial para que a corrosão em alta temperatura ocorra sobre as superfícies de transferência de calor devido ao elevado teor de cloro (0,5-1,0 % em massa) típico do RSU. Para a realização do experimento, sondas para depósito e corrosão foram inseridas e expostas aos gases de combustão em cinco locais diferentes durante nove meses, em seguida, duas delas, de ligas diferentes, foram removidas e analisadas. O fluxo de cloro no incinerador também foi investigado por meio de amostragem da chaminé e a análise da composição do resíduo. Os resultados demonstraram que as cinzas volantes (cinzas volantes colhidas do superaquecedor, evaporador e economizador, para este caso não foram contabilizadas, as

cinzas do lavador de gases, filtro de mangas e chaminé) dominaram a saída para o fluxo de massa de cloro, representando 40,3% do cloro total. As cinzas de fundo somam 6,7%, lavador de gases e o filtro de mangas 31,4%, chaminé 2,75% e os lixiviados 18,6%. Usando o método de cálculo reverso, o teor de cloro foi de 0,92% em massa, o que foi consistente com a análise elementar, pois que considerou os sais alcalinos solúveis na água de drenagem resultante do armazenamento RSU antes de sua combustão na caldeira. As análises imediata e elementar estão indicadas na tabela 2.15.

Tabela 2.15: Análises imediata e elementar do RSU.

Propriedades	RSU
Análise imediata (% em massa)	
Umidade	41,8
Cinzas	11,9
Voláteis	41,4
Carbono fixo ^(a)	4,9
PCI (MJ/kg)	6,48
Análise elementar (% em massa)	
Carbono	43,26
Hidrogênio	7,87
Oxigênio ^(a)	45,21
Nitrogênio	2,45
Enxofre	0,08
Cloro	1,13

^(a) Calculado pela diferença.

Fonte: CHEN et al., 2015.

Todos os depósitos apresentaram alta concentração de enxofre e de cálcio, mas as concentrações de potássio e cloro diminuíram de repente com o fluxo de gás de combustão. Os depósitos no plano que recebia os gases (barlavento) tinham uma camada densa, espessa e escura, quando comparados com os depósitos no plano de saída dos gases (sotavento), com uma camada solta, fina e cinza claro. O crescimento dos depósitos mostraram semelhanças e podem ser classificados em três camadas: externa, interna e a interface. Os teores de sódio e de enxofre eram elevados na interface (camada intermediária), enquanto o silício e magnésio eram elevados na camada interna, os teores de cálcio e cloro eram consideravelmente

elevados na camada externa. Os resultados foram valiosos para uma melhor compreensão das características da corrosão por cloro em plantas WTE de grande escala (CHEN et al., 2015).

2.5.1. Compostos Clorados

Na Finlândia, Partanen et al. (2005) estudaram as reações do calcário e HCl em gases quentes de combustão, especialmente sob condições que são típicas das câmaras de combustão de leito fluidizado. Foram investigados os efeitos da temperatura, a qualidade e o tamanho de partícula do absorvente, a atmosfera do gás sobre as reações de absorção de HCl e os produtos da cloração. Além disso, a ênfase foi colocada no estudo dos efeitos da formação de uma fase fundida durante a cloração do calcário. Os experimentos foram realizados em laboratório, usando um aparelho de termogravimetria especial.

As reações 2.14 e 2.15, são típicas da adição de absorventes como o CaCO_3 e o MgCO_3 em fornalhas de leito fluidizado.

As reações 2.14 e 2.15 só ocorrem se a pressão parcial do CO_2 for inferior à pressão de equilíbrio da reação, que é fortemente dependente da temperatura. Isto significa dizer que os absorventes são recarbonatados à medida que a temperatura dos gases de combustão diminui. A absorção de HCl pelo calcário, por outro lado, pode ser descrita globalmente pelas reações 2.16 e 2.17 em temperaturas típicas de caldeiras de leito fluidizado.

Nas experiências realizadas, a absorção de HCl a 850°C foi percebida como fortemente dependente da umidade do gás de combustão. Foi adicionado CO_2 e água para testar a cloração do CaO. A presença da água reduziu intensamente a formação de cloreto de cálcio (CaCl_2). Foram observadas que para a mesma atmosfera de gás e a temperaturas mais baixas as conversões de CaO para CaCl_2 foram mais elevadas. Isto também foi verdadeiro quando se acrescentou o CO_2 , o que levou à recarbonatação e cloração ocorrendo

simultaneamente em 650°C. A 850°C, a cloração de CaO não foi afetada pela presença de CO₂. A 650°C, a recarbonatação concomitante de CaO levou a conversões mais elevadas para a cloração do que a conseguida sem adição do CO₂. A partir dos materiais absorventes testados, a dolomita “Nordkalk Kurevere” apresentou as maiores conversões. Além disso, as menores partículas de absorventes resultavam nas maiores taxas de reações e conversões que foram obtidas a 650°C. A 850°C, o efeito do tamanho de partícula mais provável na conversão de CaO foi a interferência pela formação de uma fase fundida do produto. Este trabalho sobre a absorção de HCl mostrou que o fenômeno é muito complexo e afetado por vários fatores que não são totalmente compreendidos. Fases fundidas do produto foram observadas em ambas as temperaturas estudadas, o que complicou significativamente a interpretação dos resultados experimentais.

Partanen et al. (2005b) continuaram seus estudos de absorção, agora enfatizando a absorção simultânea de HCl e SO₂ com calcário utilizando análise termogravimétrica.

Para melhor entendimento, as reações de absorções dos óxidos de enxofre, pelo calcário ou pela cal, estão apresentadas nas equações de 2.18 a 2.19.

O objetivo do trabalho foi investigar os efeitos da temperatura e da composição do gás sobre os resultados de absorção. Foi colocada ênfase especial na elucidação de formação de fases fundidas enquanto esses gases estavam sendo absorvidos. Partículas absorventes reagiram parcialmente e foram examinadas através de microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de elétrons para estudar os padrões de reação dentro delas. Esta pesquisa mostrou que a cloração de ambos os calcários, calcinado e não-calcinado, foi consideravelmente suprimida quando ocorreu sulfatação simultaneamente (PARTANEN et al., 2005b).

Para facilitar a compreensão dos processos de sulfatação e cloração, estes estão representados das equações 2.20 e 2.21.

Além disso, os resultados experimentais indicaram que a sulfatação do calcário teve um aumento significativo pela presença de HCl. Os resultados para ambos, a cloração suprimida e a sulfatação reforçada, foram semelhantes em todas as condições experimentais, ou seja, para todas as temperaturas e composições de gases estudadas. Foram observadas a formação de fases fundidas em ambas as amostras, 850 e 650°C, e a modelagem termodinâmica dos resultados para o sistema de $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaCl}_2$ indicou que o sistema tem um ponto eutético a aproximadamente 580°C. A formação de fundido nas fases do produto poderia explicar o aumento observado na absorção de SO_2 , embora não se pudesse explicar a cloração suprimida durante a absorção simultânea de HCl e SO_2 . Os resultados sugerem que o cloreto de cálcio (CaCl_2), inicialmente formado é consumido subsequente numa reação com SO_2 (PARTANEN et al., 2005b).

Chen et al. (2003) estudaram adsorventes à base de cálcio (Ca) modificados pela adição de sódio (Na), Ca(OH)_2 e CaCO_3 . As propriedades reativas dos adsorventes modificados em base de cálcio com gases ácidos foram investigadas através de reação com HCl gasoso a 450-760°C. Tecnologias de microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de elétrons foram adotadas para obter informações sobre o mecanismo de reação. Os dados experimentais mostraram que a eficiência de remoção a seco de HCl aumentou quando a temperatura ficou inferior a 700°C para todos os adsorventes investigados, e que existiam adsorventes melhores. Fotografias de microscopia eletrônica de varredura exibiram a diferença entre a morfologia dos adsorventes originais e os melhorados, tanto antes como depois da reação e mostraram que os adsorventes melhorados formavam produtos com camadas mais porosas que os adsorventes originais, especialmente em temperaturas mais elevadas, quando a sinterização do produto ficou mais intensa, o que foi favorável à remoção a seco de HCl. A análise de energia dispersiva de elétrons revelou que (1) os compostos melhorados, Ca(OH)_2 e CaCO_3 , foram menos cristalinos que o original cal e calcário; (2) as espécies de produtos de reação do Ca(OH)_2 melhorado mudaram com a temperatura da reação, enquanto que para o original Ca(OH)_2 as mesmas espécies de produtos apareceram para todas as temperaturas testadas; e (3) para o CaCO_3 melhorado, o único produto a temperaturas baixas era $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, porém mais espécies de produtos surgiram quando a temperatura ultrapassava 650°C, sem a formação de $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 700°C, enquanto que para o caso de CaCO_3 original, o indesejável $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apareceu a 700°C. Concluíram que o intervalo de temperatura da reação recomendado para o Ca(OH)_2 melhorado era de 650 a 700°C para se obter a maior eficiência. Para o CaCO_3 melhorado a

temperatura mais elevada de reação merecia uma investigação mais aprofundada para se fazer uma boa escolha.

Kassman et al. (2011) pesquisaram em uma caldeira de leito fluidizado circulante de 12MWt a combustão de biomassa com um elevado teor de alcalinos (principalmente o potássio, K) e de cloro (Cl), os quais podem resultar em problemas operacionais, incluindo a formação de depósitos e corrosão do superaquecedor. Entre as medidas propostas para diminuir esses problemas estão a co-combustão (combustível auxiliar) e a utilização de aditivos. Os efeitos destas medidas foram a sulfatação dos cloretos alcalinos (KCl) produzindo sulfatos alcalinos, que são menos corrosivos, e formação de HCl. O teste foi realizado na caldeira queimando biomassa onde as medidas aplicadas foram a sulfatação por introdução de sulfato de amônio e co-combustão com turfa. A tabela 2.16 mostra as propriedades dos combustíveis utilizados, a composição das cinzas e o poder calorífico inferior (PCI).

O desempenho do teste foi avaliado por meio de várias ferramentas de medições avançadas, incluindo: IACM (do inglês “*In-situ Álcali Chloride Monitor*”, medições on-line de KCl gasoso); impactador de baixa pressão (distribuição de tamanho e composição química das partículas de cinzas volantes extraídas) e medições de depósitos (composição química dos depósitos recolhidos). O desempenho geral foi melhor para o sulfato de amônio, que reduziu significativamente o KCl nos gases de combustão. Entretanto, nenhum cloro foi encontrado nos depósitos. Apenas uma ligeira redução de KCl gasoso foi obtida durante a co-combustão com turfa, embora o teor de cloro nos depósitos tivesse sido altamente reduzido. Estes resultados foram corroborados pelos resultados a partir das medições do impactador (KASSMAN et al., 2011).

Wey et al. (2008) estudaram o papel do HCl e de alguns compostos orgânicos como precursores de dibenzo-p-dioxinas e furanos (PCDD/Fs) em incineradores de resíduos de sólidos urbanos. Usaram um incinerador de leito fluidizado em escala de laboratório para estudar a relação entre os teores de cloro orgânico e inorgânico de resíduos artificiais, em emissões de HCl e de compostos orgânicos. Estudaram o limite inicial inferior (LII) de cloro abaixo do qual o HCl e compostos orgânicos não são gerados. Os resultados experimentais mostraram que os cloretos orgânicos tinham um maior potencial para liberação de cloro do que os cloretos inorgânicos.

Tabela 2.16: Propriedades dos combustíveis.

	Casca de Pinheiro	Turfa	Rejeito
Análise Imediata (% em massa)			
Cinzas (bs)	2,2	3,2	17,3
Carbono fixo (bs)	97,8	96,8	82,7
Análise elementar (% em massa daf ^(a))			
C	52,5	54,7	47,8
H	5,8	5,9	6,4
O	39,1	36,9	45,3
S	0,04	0,2	0,1
N	0,24	2,3	0,2
Cl	0,03	0,03	0,28
Análise das cinzas (g/kg de cinzas secas)			
Si	50,6	109,7	114,5
Al	17,7	25,7	28,4
Ca	252,8	172,5	250,3
Fe	3,6	92,8	4,8
K	37,2	4,0	2,2
Mg	26,7	5,3	14,4
Mn	11,1	4,1	0,4
Na	2,8	3,2	4,4
P	9,9	6,2	0,4
Ti	0,8	1,4	13,1
PCI (MJ/kg) daf ^(a)	19,7	21,0	19,4

^(a) dry ash free – seco livre de cinzas

Fonte: KASSMAN et al., 2011.

A geração de poluentes orgânicos caiu, mas as emissões de HCl aumentaram com a temperatura. As concentrações de clorofenóis (CPs)/clorobenzenos (CBs) aumentaram com o teor de cloro. Não houve LII para o HCl independentemente de ter sido adicionado CaO para seu controle. O LII para os CPs foi entre 0,1 e 0,3% de cloreto inorgânico, mas não houve registro para as fontes orgânicas. Para os CBs, o LII ficou entre 0,5 e 1,0% em massa para inorgânicos a 700 e 800°C, de 0,1 a 0,3% em massa a 700°C e 0,3 a 0,5% em massa a 800°C para os orgânicos. A produção de PAHs e benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) foi

relacionada com os íons de hidrogênio excedentes que não reagiram com o cloro. A adição CaO inibiu a produção de HCl, CBs e CPs, mas não afetou seriamente a formação de PAHs e BTEX (WEY et al., 2008).

Buekens e Huang (1998) estudaram as emissões de dioxinas e furanos presentes na incineração de RSU. Dioxinas e furanos são micro poluentes altamente tóxicos emitidos na combustão, em particular, nos incineradores de resíduos sólidos municipais. Por causa das preocupações sobre seus efeitos adversos para a saúde, uma série de países introduziram limites de emissões rigorosos para dioxinas e furanos clorados (limite padrão 0,1 ng-TE/Nm³). As tecnologias para reduzir a formação e emissão destes compostos em processos de incineração têm sido estudadas extensivamente. O objetivo do trabalho foi levantar o estado da arte neste domínio, que inclui as seguintes técnicas: (i) remoção de PCDD/Fs nos gases de combustão; (ii) tratamento de cinzas volantes para a destruição de PCDD/Fs; (iii) prevenção contra a formação de PCDD/Fs na zona de pós-combustão dos incineradores; (iv) medições de parâmetros de combustão para reduzir a formação de PCDD/Fs; e (v) controle da composição e propriedades dos resíduos. Estas medidas de controle das emissões de PCDD/F, no entanto, aumentaram o custo da incineração de resíduos urbanos, mas também levou à queima de uma quantidade maior de resíduos sólidos em plantas de incineração.

A técnica mais básica foi a de se controlar a formação de PCDD/Fs nos processos de incineração. Nesta técnica de controle, as medições podem ser feitas na zona de pós-combustão, na câmara de combustão e na alimentação de resíduos. Existe uma variedade de técnicas para controle, no entanto, nenhuma técnica comprovada estava disponível até o momento para evitar a formação de PCDD/Fs na região de pós-combustão em baixa temperatura nos incineradores. Atualmente em um incinerador de recuperação típico a concentração de PCDD/F na entrada da caldeira é de 1 ng-TE/Nm³ e na saída da caldeira é de 5 ng-TE/Nm³ devido à síntese (BUEKENS e HUANG, 1998).

Koch et al. (2005) investigaram a reação de HCl com Ca(OH)₂ em condições industrialmente relevantes com 10% de umidade relativa, 250 ppm ou menos de HCl em nitrogênio e uma temperatura de 100°C. Foi utilizado um modelo de partículas considerando as etapas de interface, de difusão nos poros e o estado sólido. Os parâmetros do modelo foram baseados em dados de Ca(OH)₂ disponíveis comercialmente. Os cristais únicos de Ca(OH)₂ foram expostos a gás contendo HCl de forma independente para se determinar o coeficiente de difusão da camada do produto. Uma comparação entre simulações de modelos e

experimentos de uma única partícula que foram realizados por meio de um levitador ultrassônico (ou seja, uma partícula é mantida contra a gravidade sem superfícies vizinhas) revelou que a reação global é regida exclusivamente pela difusão do poro desde a etapa de interface até alcançar o equilíbrio quase instantaneamente. O coeficiente de difusão no estado sólido em conjunto com espessura média da parede do poro foi de $1,78 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Para o valor mínimo de umidade (10%) foi observado que o absorvente não pode ser usado completamente, pois houve a formação de Ca(OH)Cl . Apenas para o valor máximo da umidade (30%) a reação do Ca(OH)_2 foi completa, formando cloreto de cálcio com uma taxa de Cl/Ca de 2. Esta reação pode ser crítica para os limites de emissões de HCl.

Ma et al. (2010) quantificaram e caracterizaram o teor de cloro em oito frações de resíduos sólidos urbanos (RSU) utilizando cinco métodos analíticos. Também foram investigados a influência da temperatura de operação e os aditivos no combustível, como o enxofre e a sílica, sobre a volatilização do cloro no processo de combustão. Os resultados mostraram que estas frações cobriam uma ampla gama de teor de cloro de 0,1% em massa em madeira para valores superiores a 6% em massa em plásticos que não fossem de embalagens (base seca). O cloreto de polivinila (PVC) das embalagens, isolamento de fios elétricos e sais de cloreto (principalmente o NaCl) de resíduos de cozinha são as principais fontes de cloro orgânico e inorgânico. O aumento da temperatura de operação de 700°C a 1000°C teve mais influência sobre a formação de HCl para o resíduo de cozinha do que para o PVC. A adição de enxofre conduziu a uma taxa de 20 a 40% mais elevada na formação de HCl na maioria das frações. A sílica apoiou a liberação do cloro a temperaturas relativamente baixas entre 700 e 850°C. Estes achados aumentaram o entendimento no comportamento térmico do cloro nos RSU e CDR em plantas WTE e levou às sugestões para a gestão de combustível para combustíveis derivados de resíduos (CDR), a fim de evitar a corrosão induzida por cloro.

Manninen, Peltola e Ruuskanen (1997) estudaram durante um ano em uma caldeira de leito fluidizado circulante (CFB) de 65MW a co-combustão (combustão auxiliar) de combustíveis recuperados, como os combustíveis derivados de resíduos (CDR), que são mecanicamente separados e processados a partir de RSU; e os combustíveis derivados de embalagens (CDE), que são separados na fonte produtora e processados, ou seja, é a parte seca do RSU, propensa a combustão. O CDR e o CDE foram queimados com a turfa e o carvão. Os focos do estudo foram a eficiência do processo de combustão e o comportamento de corrosão da caldeira. Cinco CDEs diferentes foram utilizados como combustível auxiliar

na mesma caldeira. Um programa de análise abrangente foi efetuado, incluindo as medições de emissões gasosas (CO, SO₂, NO_x, HCl, dioxinas e furanos) e material particulado.

Todos os CDEs e o CDR desempenharam tecnicamente bem e as emissões foram baixas. Baixas emissões de CO mostraram uma combustão limpa e eficiente. As emissões de SO₂ diminuíram, porque parte do carvão foi substituído por CDR ou CDE. As emissões de HCl aumentaram quando o teor de cloro da mistura de combustível aumentou, porque não foi usada a injeção de calcário. Os metais pesados foram concentrados nas cinzas volantes, em forma incapaz de lixiviar. As emissões de dioxinas e furanos ficaram no nível normal da planta e muito abaixo do limite mais restrito de incineração. O pequeno tamanho de partícula e a alimentação estável de CDR/CDE foram importantes para a combustão eficaz. A longo prazo a co-combustão de 10% de CDR com carvão e turfa não causou qualquer corrosão provocada pelo cloro a alta temperatura nos materiais do superaquecedor (480°C). Os resultados mostraram que foi útil e tecnicamente possível combinar recursos e gestão de resíduos na forma de recuperação de combustível e produção de energia nas usinas normais (MANNINEN, PELTOLA, RUUSKANEN, 1997).

Na Suécia, Karlsson, Amand e Liske (2015) investigaram o efeito da co-combustão das lamas de esgoto digeridas com uma mistura de biomassa e de resíduos (78% de pellets de casca + 22% de combustível sólido recuperado, denotado "CSR") em uma caldeira de leito fluidizado circulante (CFB) de 12 MWt. O ataque inicial de corrosão no aço inoxidável 304L em 600°C (temperatura do material) foi investigado durante 24 horas de exposição. As exposições foram realizadas nos ambientes de gases de combustão de três misturas de combustíveis: CSR, RSL1-baixa (CSR com baixa dosagem de lodo de esgoto municipal) e RSL2-alta (CSR com alta dosagem de lodo de esgoto municipal).

Os resultados mostraram que a corrosão mais severa no 304L ocorreu durante a exposição aos gases de combustão da queima de CSR. Este ataque foi caracterizado por uma camada de corrosão de até 100 µm de espessura e sinais de corrosão interna do aço. A deposição no 304L, ainda para o caso da combustão apenas de CSR, foi dominada por cloretos alcalinos. As exposições com co-combustão de CSR com lodo de esgoto, RSL1-baixa e RSL2-alta, mostraram uma diminuição significativa na corrosão. A amostra de aço 304L desempenhou-se bem no último caso, quando foi protegida por uma fina camada de óxido de menos de 0,3 µm de espessura. Os depósitos encontrados na terceira exposição foram dominados por compostos de sulfato e fosfato, com traços de compostos de silicatos de

alumínio. Além disso, a concentração de cloretos alcalinos foi baixa. Assim, o ataque inicial de corrosão foi bastante reduzido pela co-combustão de lodo de esgoto digerido com CSR (KARLSSON, AMAND e LISKE, 2015).

2.5.2. Compostos de metais pesados

Chen, Wey e Ou (1999) estudaram experimentalmente o controle da eficiência de diferentes adsorventes para metais pesados nos gases de combustão de um sistema de incineração e os efeitos da composição dos resíduos de alimentação no controle da eficiência de adsorventes. Os metais pesados investigados foram o Pb, Cd, Cu e Cr. Os parâmetros operacionais avaliados foram: (1) adsorventes caulinita, calcário, óxido de alumínio, e água; (2) resíduos de alimentação contendo cloreto orgânico (PVC); (3) resíduos de alimentação contendo cloreto inorgânico (NaCl); (4) resíduos de alimentação contendo sulfato (Na_2SO_4); (5) comparar o controle de eficiência dos adsorventes usados na câmara de combustão e quando injetados nos gases de combustão de um sistema de incineração. Os resultados experimentais indicaram que o controle da eficiência dos quatro adsorventes de metais pesados em várias composições dos resíduos de alimentação seguiu a sequência de calcário, água, caulinita e óxido de alumínio para a capacidade de adsorção. A tabela 2.17 mostra os resultados dos dois experimentos, isto é, as frações de metais pesados capturadas na câmara de combustão (areia do leito) e as capturadas nos gases de combustão. O melhor adsorvente para os quatro metais pesados é o calcário, especialmente quando os resíduos de alimentação continham cloreto orgânico (PVC), porque a suspensão do calcário forneceu uma grande quantidade de cálcio e alcalino para reagir com os cloretos metálicos e gás ácido. A presença de cloreto (NaCl) e sulfato inorgânicos (Na_2SO_4) nos resíduos de alimentação foi útil para aumentar a eficiência da captação dos adsorventes para metais pesados. Por comparação, a eficiência da captação do adsorvente injetado nos gases de combustão foi inferior aos adicionados na câmara de combustão, como apresentado na tabela 2.17.

Tabela 2.17: Frações de metais pesados capturados pela areia do leito e no sistema de saída dos gases (%).

	Cr		Cu		Pb		Cd	
	Areia *	Gases *	Areia *	Gases *	Areia *	Gases *	Areia *	Gases *
Sem cloreto ou sulfato	62,82	1,71	33,06	1,01	82,80	0,74	50,76	2,92
Cloreto org. (PVC)	45,55	8,33	30,19	3,56	70,04	14,32	45,93	34,01
Cloreto inorg. (NaCl)	87,30	4,26	52,89	96	50,56	7,25	53,52	20,88
Sulfato (Na ₂ SO ₄)	72,34	4,15	88,78	1,70	72,75	11,21	77,13	49,99

Areia *: areia do leito.

Gases *: gases de combustão.

Fonte: CHEN, WEY e OU, 1999.

Pinto et al. (2008) analisaram a formação de compostos de enxofre (S), cloro (Cl) e flúor (F) durante a co-gaseificação de carvão de baixa qualidade com diferentes tipos de resíduos, que incluíam: pinho, coque de petróleo e polietileno (PE), com o objetivo de aproveitar ao máximo o valor energético dos resíduos com o menor impacto possível ao meio ambiente. Foi estudada a influência de diferentes tipos de catalisadores ou adsorventes: dolomita calcinada, dolomita enriquecida com níquel, olivina, óxidos de níquel e magnésio, óxido de zinco e óxidos de cobalto e molibdênio. A presença de dolomita levou às mais baixas concentrações de HCl, HF e H₂S no gás de síntese produzido. O óxido de zinco (ZnO) também mostrou uma redução significativa na concentração de H₂S, embora as concentrações encontradas tenham sido superiores as obtidas com a dolomita. A tabela 2.18 mostra as características do combustível, análise imediata e elementar e as propriedades das cinzas.

Verificou-se que quando foram utilizados os catalisadores ou adsorventes, uma fração significativa de enxofre, cloro, flúor e metais pesados ficou presa no resíduo sólido descarregado no leito e no ciclone. As temperaturas elevadas aumentaram a volatilidade de alguns metais e do enxofre. Ensaio de lixiviação de sólidos mostraram que pequenas quantidades de íons de SO₄⁻² e de Cl⁻ poderiam ser libertados, mas a maioria dos metais não seriam lixiviáveis, apesar do uso de dolomita aumentar ligeiramente a lixiviabilidade dos metais, devido à maior natureza alcalina de sólidos residuais produzidos (PINTO et al., 2008).

Tabela 2.18: Análises imediata e elementar dos combustíveis e propriedades das cinzas.

	Carvão	Pinus	Petcoque	PE
PCS (MJ/kg daf ^(a))	31,11	20,20	34,83	46,1
<i>Análise imediata</i>				
Carbono fixo (% m) ^(b)	28,9	13,6	85,9	-
Voláteis (% m)	20,6	74,5	13,2	-
Cinzas (% m)	42,5	0,3	0,4	-
Umidade (% m)	8,0	11,6	0,5	-
<i>Análise elementar (daf^(a))</i>				
C (%)	77,8	50,6	87,2	85,7
H (%)	4,7	6,4	4,0	14,3
S (%)	2,4	0,2	6,2	-
N (%)	1,4	0,2	1,4	-
Cl (%)	0,06	0,07	<0,02	-
O (%) ^(c)	13,7	42,5	1,2	-
<i>Análise das cinzas (base úmida)</i>				
Ca (% m)	0,53	0,113	0,004	-
Al (% m)	4,5	0,002	0,01	-
Fe (% m)	2,5	0,033	0,01	-
Na (% m)	0,11	0,024	0,11	-
K (% m)	0,68	0,089	0,0007	-
Mg (% m)	0,26	0,040	0,002	-
Mn (mg/kg)	246	32	1,0	-
Pb (mg/kg)	196	0,2	0,7	-
Cd (mg/kg)	<5,0	<0,2	<0,5	-
Cr (mg/kg)	46	1,1	1,3	-
Cu (mg/kg)	40	0,9	0,5	-
Zn (mg/kg)	329	2,6	6,5	-
F (mg/kg)	<0,02	<0,02	<0,02	-
Ni (mg/kg)	42	1,0	262	-
Hg (mg/kg)	0,334	0,021	0,013	-

^(a) daf: dry ash free: seco livre de cinzas.

^(b) Porcentagem em massa.

^(c) calculado pela diferença.

Fonte: PINTO et al., 1999.

Pedersen et al. (2009) estudaram a incineração de resíduos em grelha com uma tecnologia de tratamento térmico bem estabelecida na Dinamarca e em vários outros países. O método é flexível no que diz respeito à operação, permite a recuperação de energia, reduz o volume de resíduos sólidos de forma significativa (por um fator de 8 a 10) e avançadas tecnologias de limpeza dos gases de combustão garantem emissões muito baixas para instalações modernas. Em 2005, 24% do total de produção de resíduos dinamarquês foi incinerado. No entanto, a presença de componentes inorgânicos tais como metais alcalinos,

cloro (Cl), enxofre (S) e metais pesados nos resíduos constituem um desafio essencial na incineração de resíduos, tanto no que diz respeito aos problemas operacionais como em relação a preocupações ambientais. A formação de poluentes ácidos e a deposição de componentes potencialmente corrosivos sobre as superfícies de transferência de calor estão entre os problemas encontrados causados por compostos alcalinos e metais pesados voláteis durante a combustão. O potencial de lixiviação dos metais pesados nos resíduos sólidos do processo é outra grande preocupação ambiental.

No trabalho de Pedersen et al. (2009), o particionamento de vestígios em uma caldeira waste-to-energy (WTE) foi estudado experimentalmente, com base nos resultados de uma campanha de medição em grande escala em uma central WTE dinamarquesa. Foram aplicadas mudanças na composição dos resíduos e na operação da grelha, respectivamente. As mudanças na composição dos resíduos foram realizadas adição de: frações de resíduos compreendendo sal de estrada (NaCl), baterias de uso doméstico, resíduos de retalhamento, CCA (cobre-cromato-arseniato) – impregnados na madeira, PVC e sapatos, para a formação da carga de base de resíduo. Foi dado um foco especial na compartimentação dos elementos Pb, Zn, Cl, S, Na, e K, que são todos considerados elementos problemáticos no que diz respeito aos problemas de deposição e corrosão. Verificou-se que o particionamento dos elementos foi influenciado por vários efeitos, e não era necessariamente uma correlação entre a concentração de entrada de um elemento na matéria-prima e os montantes recuperados nas cinzas volantes e frações no gás de combustão. Os resultados indicaram que o Cl e o S desempenharam um papel importante para o particionamento de Pb, e talvez também o de Zn. Ao queimar frações de resíduos ricos em cloro (PVC, sal, sapatos), o particionamento de Pb pareceu deslocar para o aumento da vaporização (e posterior recuperação em cinzas volantes). O estudo também mostrou que o Cl organicamente ligado (como em PVC, sapatos) foi liberado de preferência como HCl para a fase gasosa, enquanto que a carga de Cl inorgânica (sal) foi recuperada na cinzas e frações de cinzas volantes, indicando ligação alcalino-cloreto. No geral, o Cl mostrou ser um elemento crítico no que diz respeito aos problemas de deposição e corrosão, pois (1) aumentou a vaporização de metais pesados e (2) provocou o aumento dos fluxos de deposição e aumento das concentrações de Cl nos depósitos (PEDERSEN et al., 2009).

2.6. Aglomeração

2.6.1. Queima de carvão

Brown, Dawson e Noble (1993) realizaram durante três meses testes de combustão de carvão em laboratório para analisar os aglomerados formados e determinar as reações químicas e minerais que conduzem para o processo de aglomeração do leito. Os testes de combustão foram realizados em 75%, 90%, 100%, 120% de ar teórico, e os resultados estão apresentados na tabela 2.19.

Tabela 2.19: Resultados para variações no excesso de ar e aglomeração do leito.

Relação de ar teórico	Resultado
1,20	Não aglomera
1,00	Não aglomera
0,90	Não aglomera
0,75	Aglomera

Fonte: BROWN, DAWSON e NOBLE, 1993.

Nos testes onde o ar teórico foi reduzido, a fluidização do leito foi mantida para valores de 120% de ar teórico e o ar foi substituído por nitrogênio. O teste em 75% de ar teórico resultou na formação de aglomerados no leito dentro de 30 minutos. Os aglomerados formados com os valores de ar teóricos inferiores foram comparados com amostras do leito não aglomeradas por análises de energia dispersiva de elétrons (DRX). Lâminas delgadas polidas dos aglomerados foram feitas para microscopia eletrônica de varredura. Partículas individuais foram analisadas usando uma microsonda eletrônica ARL (BROWN, DAWSON e NOBLE, 1993).

Os resultados destas análises indicaram que foram, em um sentido amplo, dois tipos de reações mineralógicas, que levaram ao processo de aglomeração/sinterização das partículas do leito. Um processo resultou da fusão de partículas do leito de modo a formar um material viscoso, o qual se fundiu e formou pontes com outras partículas do leito. Com base na composição química típica do vidro (que é resultante da fusão de areia), concluiu-se que este material pode ser um derivado de minerais alumino silicatos, presentes na areia do leito ou de argilas do interior do carvão (BROWN, DAWSON e NOBLE, 1993). A tabela 2.20 mostra as composições das amostras fundidas retiradas do leito.

Tabela 2.20: Composições das amostras fundidas produzidas pelas variações de excesso de ar e aglomeração do leito.

Análise	SiO ₂ [*]	Al ₂ O ₃ [*]	FeO [*]	MnO [*]	MgO [*]	CaO [*]	Na ₂ O [*]	K ₂ O [*]	TiO ₂ [*]	SO ₃ [*]	Total [*]
119	100,8	0,11	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,99
120	99,78	0,25	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,08
122	99,13	0,19	0,05	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	99,38
123	100,6	0,38	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	101,16
124	101,1	0,03	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	101,30
125	95,59	4,09	0,10	0,03	0,00	0,11	0,01	0,01	0,01	0,03	99,98
126	83,70	5,65	0,11	0,00	0,00	0,22	0,01	0,01	0,00	0,02	89,72
127	83,36	5,60	1,65	0,00	0,74	3,12	0,45	0,99	0,03	0,06	96,00
128	59,05	7,30	4,42	0,08	5,38	18,85	1,52	3,18	0,09	0,10	99,98
129	54,60	8,10	4,18	0,02	5,20	20,50	1,53	2,79	0,13	0,12	97,17
130	54,33	7,95	4,12	0,03	5,77	21,45	1,63	2,66	0,10	0,16	98,21
131	55,92	7,27	4,58	0,09	5,67	21,06	1,71	2,78	0,13	0,14	99,34
132	56,11	7,42	4,35	0,05	5,69	20,77	1,65	2,85	0,10	0,20	99,18

* Porcentagem em massa.

Fonte: BROWN, DAWSON e NOBLE, 1993.

Devido ao alto teor de ferro nestes fundidos (fase vítrea), de 4 a 5% em massa, é provável que as piritas de ferro no carvão tenham sido envolvidas nas reações de fusão. Além disso, parece ser relativamente elevada a quantidade de MgO (BROWN, DAWSON e NOBLE, 1993), conforme apresentado na tabela 2.21.

Tabela 2.21: Análises do aglomerado do leito.

Análise	SiO ₂ [*]	Al ₂ O ₃ [*]	FeO [*]	MnO [*]	MgO [*]	CaO [*]	Na ₂ O [*]	K ₂ O [*]	TiO ₂ [*]	SO ₃ [*]	Total [*]
209	46,13	13,68	4,95	0,11	10,69	23,37	0,99	0,39	0,39	0,16	100,85
210	48,29	12,34	4,32	0,10	7,91	22,29	2,49	1,07	0,34	0,51	99,66
211	44,97	12,86	5,21	0,11	11,71	23,79	0,76	0,33	0,34	0,33	100,41

* Porcentagem em massa.

Fonte: BROWN, DAWSON e NOBLE, 1993.

Concluíram que o Ca e o Mg presentes na areia do leito, juntamente com a dolomita adicionada podem ter contribuído para a redução da temperatura de fusão dos alúmino silicatos. O segundo tipo de reação mineralógica foi uma reação envolvendo o cálcio e o magnésio com outras partículas do leito e com o fundido de alúmino silicato para formar novas fases minerais. Embora as composições dessas fases tivessem sido um pouco variáveis,

algumas se assemelharam a cadeias simples de silicatos ou piroxênios (BROWN, DAWSON e NOBLE, 1993).

Manzoori e Agarwal (1994) investigaram o papel da matéria inorgânica na aglomeração e desfluidização durante a combustão em leito fluidizado circulante de carvões de baixa qualidade, alto teor de sódio e ricos em enxofre. Verificaram que a cinza formada durante a combustão destes carvões foi transferida para a superfície das partículas do leito. O revestimento de cinzas assim formado continha uma fase fundida, na temperatura da fornalha, o que fez com que as partículas do leito ficassem pegajosas. Durante os experimentos, os efeitos da temperatura e da qualidade do carvão sobre o grau de aglomeração também foram medidos. Os resultados mostraram que as tendências para a aglomeração e desfluidização ocorreram com o aumento acentuado das temperaturas acima da temperatura inicial de sinterização das cinzas, quando o revestimento das cinzas nas partículas do leito excedeu uma espessura crítica. As proporções dos elementos inorgânicos formadores da fusão e inclusões minerais nas cinzas também teve um efeito pronunciado sobre a aglomeração e tendências à desfluidização. Os resultados foram considerados de importância no desenvolvimento de modelos mecânicos para a aglomeração e desfluidização.

Tardos e Pfeffer (1995) determinaram a temperatura de corte ou de sinterização para os casos mais complexos, ou seja, quando as partículas eram quimicamente complexas e/ou quando as reações químicas ocorreriam. Nestes casos à medida que a temperatura do leito aumentava, o comportamento das partículas mudava drasticamente, formavam aglomerados e características como, fluidização mínima, velocidade de borbulhamento, tamanho e frequência de bolhas eram alteradas. Mesmo sob estas condições, as temperaturas de sinterização puderam ser medidas usando a técnica do dilatômetro, desenvolvida anteriormente para os gases inertes e materiais puros, assumindo que condições tais como a temperatura e atmosfera gasosa pudessem ser reproduzidas no instrumento. Uma classe especial de aglomeração devido exclusivamente à formação de novas espécies durante uma reação química que ocorreu na superfície da partícula sólida foi apresentada. Esta classe especial mostrou que em temperaturas bem abaixo dos pontos de amolecimento (sinterização) para ambos, os reagentes e produtos, a aglomeração das partículas poderia ocorrer durante o processo de formação de produtos, tais como a oxidação do coque e de magnésio em pó, a redução do sulfato de cálcio e a produção de nitreto de alumínio (AlN). No caso da produção de nitreto de alumínio, apesar de carbono (coque) não ser facilmente fluidizável em

temperaturas superiores a 1200 e 1300°C, a formação de um produto (AlN) fluidizável assegurou uma boa fluidificação a temperaturas tão elevadas quanto 1500 a 1600°C .

2.6.2. Queima de biomassa

Nijenhuis et al. (2007) registraram que a ocorrência de aglomeração em combustão e gaseificação de biomassa e resíduos em leito fluidizado pode ter um impacto muito negativo sobre a eficiência de operação do reator. A formação de aglomerados afetou seriamente de maneira negativa a distribuição uniforme de calor no leito e levou finalmente a desfluidização e parada não programada da planta. Um método de monitorização foi desenvolvido capaz de detectar o aparecimento de tais comportamentos indesejados, tornando possível operar de maneira mais eficiente. Este sistema de reconhecimento precoce de aglomeração, em inglês, “*Early Agglomeration Recognition System (EARS)*”, usou uma variável de processo característica (por exemplo, pressão) medida em alta frequência.

Os testes com vários combustíveis em leito fluidizado borbulhante de gaseificação e de combustão em pequena escala mostraram que a aglomeração pode ser reconhecida de 30 a 60 minutos antes com Sistema de Reconhecimento Precoce de Aglomeração do que com os métodos convencionais com base em mudanças na queda de pressão ou diferença de temperatura no leito. A magnitude deste intervalo de tempo depende das propriedades do combustível e condições de funcionamento, e é maior em instalações industriais. O protótipo do sistema de reconhecimento precoce de aglomeração foi testado em escala industrial em leito fluidizado borbulhante de 80 MWt queimando lenha. Sob circunstâncias industriais foi demonstrado que o sistema de reconhecimento precoce foi capaz de detectar mudanças na distribuição do tamanho das partículas do leito, um indicador característico de início de aglomeração (NIJENHUIS et al., 2007).

Na Itália, Chirone, Miccio e Scala (2006) estudaram a combustão em leito fluidizado de um resíduo de biomassa (cascas de sementes de pinheiro) tanto em escala de bancada quanto em um reator em escala piloto. Extensos problemas de aglomeração do leito foram observados durante a queima do combustível, como consequência do alto teor de espécies alcalinas nas cinzas. O foco do estudo foi o efeito de escala do combustor e das condições operacionais sobre o tempo característico e ao grau de aglomeração do leito durante a combustão. O tempo de desfluidização do leito, bem como a extensão da acumulação de

cinzas no leito foram medidas em diferentes condições operacionais nos dois reatores. Em particular, entre os fatores que reforçaram a tendência para a aglomeração do leito estão o tamanho da areia, o tamanho do incinerador, e a presença de internos. Dois processos competitivos foram susceptíveis de agir no leito: a formação de ligações estáveis entre partículas do leito, como consequência da formação eutética de baixo ponto de fusão e a quebra da areia aglomerada por forças de inércia ou impactos com superfícies internas. Quando a formação de ligações estáveis entre partículas do leito prevaleceu, a desfluidização do leito foi rapidamente alcançada, ainda que os aglomerados formados fossem relativamente friáveis e facilmente quebráveis. Análises com microscópio eletrônico de varredura e energia dispersiva de elétrons em amostras de aglomerado do leito confirmaram que a aglomeração do leito foi uma consequência do enriquecimento de potássio e sódio nas superfícies das partículas de areia, em conjunto com altos pontos de temperatura perto das partículas de carvão em combustão. A competição entre a formação de vínculos estáveis entre partículas do leito e a quebra dos aglomerados por forças de inércia foi o mecanismo-chave que levou à aglomeração do leito. Além disso, uma ferramenta de diagnóstico anteriormente desenvolvida com base na medição do sinal dinâmico de pressão dentro do leito foi testada com sucesso com a biomassa, em ambas as escalas de combustão, com a sua capacidade de prever o início de desfluidização do leito.

Steenari e Lindqvist (1998) investigaram os mecanismos que levam as cinzas da palha a apresentarem pontos de fusão mais elevados após a adição de caulim ou dolomita e com isso ganhar alguma informação sobre as reações químicas envolvidas na absorção de metais alcalinos por caulim e dolomita. A palha de vários tipos de colza, trigo e cevada foram estudadas com respeito à formação de compostos cristalinos e reações a altas temperaturas nas cinzas, bem como de sinterização e comportamento de fusão. Durante os processos simples de incineração à baixa temperatura, compostos cristalinos, tais como carbonatos, sulfatos e cloretos foram formados. Uma parte significativa da cinza da palha de trigo e cevada era amorfa enquanto verificaram que as cinzas de colza eram principalmente cristalinas. O alto teor de potássio presente nas palhas do trigo e da cevada contribuiu para os seus baixos pontos de fusão. Minerais tais como caulim e dolomita são sugeridos como aditivos ao combustível para dar a cinza um ponto de fusão mais elevado. Reações de alta temperatura entre cinzas da palha e caulim, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, ou dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, respectivamente, foram investigados. O caulim foi o aditivo mais eficaz. A reação entre caulim e sais de potássio nas cinzas da palha resultou em KAlSiO_4 e KAlSi_2O_6 . Um estudo de laboratório de reações envolvendo K_2SO_4 ou

KCl e caulim mostrou que vários produtos são possíveis, um dos quais é KAlSiO_4 . A captura de potássio por caulim explicou em parte o ponto de fusão mais alto da mistura cinzas-aditivo. A dolomita adicionada às cinzas do trigo e da cevada reagiu com sílica formando silicatos. Nenhuma reação entre compostos de dolomita e potássio foi detectada. O aumento observado do ponto de fusão causado pela dolomita é provavelmente um efeito de diluição ou adsorção.

Scala, Chirone e Salatino (2003) abordaram a combustão de carvão de biomassa em leito fluidizado borbulhante, com referência específica à influência que a combustão de partículas finas de carvão pôde exercer sobre a deposição de cinzas e fenômenos de aglomeração. Experiências de combustão estável de biomassa em pó em leito fluidizado foram efetuadas com o objetivo de mimetizar a pós-combustão de finos de carvão gerados pelo desgaste de carvão grosso na combustão em leito fluidizado. Os resultados experimentais mostraram que a taxa de elutriação de carvão é muito menor do que o esperado com base no tamanho médio do pó de biomassa e da carga de carbono na câmara de combustão. As amostras de material do leito foram recolhidas após operação prolongada do combustor e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e analisadas com energia dispersiva de elétrons, revelando a formação de agregados relativamente grossos areia-cinzas-carbono. Os resultados experimentais foram interpretados por um modelo simples que explicou a elutriação de finos livres, a adesão de finos livres sobre o material do leito e o descolamento de finos ligados por atrito aos agregados de carvão-areia. A combustão de ambos, os finos e os agregados foi considerada. Os parâmetros do modelo foram avaliados com base nas cargas de carbono medidas e nas taxas de elutriação. Modelos computacionais foram direcionados para estimar o tamanho efetivo e a temperatura de pico dos agregados carvão-areia. As estimativas teóricas do tamanho efetivo do agregado condisseram razoavelmente bem com os observados nos experimentos.

Lin, Dam-Johansen e Frandsen (2003) apresentaram os resultados de experimentos sistemáticos de aglomeração em um combustor de leito fluidizado em escala de laboratório usando palha e um estudo teórico dos fenômenos. Os experimentos foram realizados em diferentes condições de operação. A desfluidização resultante da aglomeração ocorreu em todas as experiências. A tendência de aglomeração foi representada pelo tempo decorrido antes de ser detectada a desfluidização. Os resultados mostraram que a temperatura tem um efeito pronunciado sobre o tempo de desfluidização, que pôde ser significativamente aumentado com a diminuição da temperatura. A verificação por várias técnicas analíticas das amostras de aglomerados formados durante a combustão sugeriu que o elevado teor de

potássio na palha provocou a formação de aglomerados e, eventualmente, a desfluidização. No processo de combustão, os compostos contendo potássio têm tendência a permanecer no leito e a formar cinzas ricas em potássio com baixo ponto de fusão. A tabela 2.22 apresenta as características da casca de trigo utilizada.

Tabela 2.22: Características da casca de trigo.

Análise imediata		Análise elementar	
% em massa base úmida		% em massa seco isento de cinzas	
Voláteis	69,5	C	48,84
Carbono fixo	16,7	H	7,08
Cinzas	7,3	O	41,56
Umidade	6,5	N	1,28
		S	0,23
PCS (MJ/kg)	17,24	K	1,01
PCI (MJ/kg)	15,78		

Fonte: LIN, DAM-JOHANSEN e FRANDSEN, 2003.

O revestimento de cinzas fundidas na superfície do material do leito promoveu a aglomeração e desfluidização em combustão em leito fluidizado. Cálculos de equilíbrio termodinâmico foram realizados para identificar as espécies estáveis de sílica, potássio, cloro e enxofre. Os resultados mostraram que os silicatos de potássio foram a principal forma presente no leito, o que concordou qualitativamente com os resultados experimentais. (LIN, DAM-JOHANSEN, FRANDSEN, 2003). A tabela 2.23 apresenta a composição das cinzas.

Tabela 2.23: Características das cinzas (% em massa).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
Cinza padrão	39,00	0,95	0,95	9,9	2,2	0,44	29	3,3	0,4	4,7
Cinza (880°C)	50,17	0,47	0,47	12,15	3,09	0,87	26,37	0,95	0,07	5,1

Fonte: LIN, DAM-JOHANSEN e FRANDSEN, 2003.

Baseado em uma competição entre a força adesiva pelo revestimento de cinzas, os processos de sinterização e a força de ruptura induzida por bolhas no leito, um modelo

simples foi desenvolvido para descrever o tempo de desfluidização como uma função da temperatura, da velocidade de fluidização e do tamanho de partícula. Os resultados do modelo estavam de acordo com os resultados experimentais (LIN, DAM-JOHANSEN, FRANDSEN, 2003).

Bartels et al. (2008) estudaram os problemas operacionais encontrados na prática industrial de combustão em leito fluidizado. Um dos problemas mais importantes é a ocorrência de aglomeração em alta temperatura, o que significa que partículas do leito aderem umas nas outras para formar entidades maiores (aglomerados). Esse processo muitas vezes não é reconhecido até a desfluidização súbita e muitas vezes leva a um desligamento custoso de toda a instalação. Em particular, a conversão térmica de determinadas biomassas, que está se tornando cada vez mais popular, aumenta o risco de aglomeração. Eles revisaram criticamente o estado atual da pesquisa deste tópico em termos de mecanismos de aglomeração, detecção e estratégias de ação contrária. Para entender o complexo fenômeno da aglomeração em leito fluidizado em altas temperaturas, diferentes áreas foram requeridas como hidrodinâmica, mecanismos de reação química, mecanismos de interação de partículas e aglomerados moleculares. Foi dada ênfase especial para a detecção da aglomeração. A variedade de métodos de detecção foi composta por métodos de análise de cinzas de combustível para prever aglomeração potencial, bem como métodos de análise com base em medições on-line do processo, como pressão e temperatura. Finalmente, diferentes métodos para combater fenômenos de aglomeração foram apresentados; eles compreenderam medidas operacionais, a utilização de aditivos, materiais do leito alternativos e melhor projeto do reator.

Llorente et al. (2006) caracterizaram o comportamento de cinzas da combustão de biomassa em um leito fluidizado em uma planta piloto de 1 MWt com sílica como material do leito e usaram biomassa lenhosa, álamo, e biomassa herbácea, *Brassica carinata*, como combustível. A tabela 2.24 mostra as características das biomassas e suas cinzas.

Tabela 2.24: Características das biomassas lenhosa (Álamo) e herbácea (Brassica) e suas cinzas.

	Unidade	Combustíveis	
		Álamo (Poplar)	Brassica
Umidade	% em massa bu	18,6	10,6
Cinzas	% em massa bs	3,4	5,8
Voláteis	% em massa bs	79,5	75,3
Carbono	% em massa bs	49,0	45,7
Hidrogênio	% em massa bs	6,4	6,6
Nitrogênio	% em massa bs	0,43	1,1
Enxofre	% em massa bs	0,07	0,17
Cloro	% em massa bs	0,0042	0,14
PCS	MJ/kg bs	19,5	18,4
PCI	MJ/kg bs	18,1	17,1
Composição das cinzas			
Al ₂ O ₃	% em massa bs	0,34	0,61
CaO	% em massa bs	29	23
Fe ₂ O ₃	% em massa bs	0,36	0,28
K ₂ O	% em massa bs	16	21
MgO	% em massa bs	3,0	3,2
Na ₂ O	% em massa bs	0,14	0,69
P ₂ O ₅	% em massa bs	3,0	9,1
SiO ₂	% em massa bs	4,2	7,6

bu: base úmida.

bs: base seca.

Fonte: LLORENTE et al., 2006, adaptado pela autora.

A caracterização das cinzas, os balanços de massa dos elementos inorgânicos relevantes para a aglomeração do leite, incrustações e emissões foram realizados na planta piloto (LLORENTE et al., 2006). As tabelas 2.25 e 2.26 mostram o balanço de massa das cinzas para cada uma das biomassas utilizadas.

Tabela 2.25: Balanço de massa das cinzas do teste com álamo.

	Biomassa	Leito inicial	Leito final	Eco. ^(c)	Coletor de pó	Chaminé	Fecha- mento
Ash ^(a) (kg)	73	200	214	8	8	10	
Ash ^(b) (%)			78	3	3	4	12
Ca ^(a) (g)	16045	4857	12432	1767	3212	1313	
Ca ^(b) (%)			59	8	15	6	10
K ^(a) (g)	10229	2513	6671	640	515	2482	
K ^(b) (%)			52	5	5	19	19
Mg ^(a) (g)	1380	353	856	134	225	173	
Mg ^(b) (%)			49	8	13	10	20
Na ^(a) (g)	77	41	99	15	11	26	
Na ^(b) (%)			84	12	10	22	-28
P ^(a) (g)	1007	270	627	111	204	182	
P ^(b) (%)			49	9	16	14	12
S ^(a) (g)	1469	80	237	133	93	683	
S ^(b) (%)			15	9	6	44	26
Cl ^(a) (g)	90	60	21	60	8	123	
Cl ^(b) (%)			14	40	6	82	-42
Si ^(a) (g)	1504	92213	89060	928	318	103	
Si ^(b) (%)			95	1	0	0	4
Al ^(a) (g)	138	310	373	35	35	7	
Al ^(b) (%)			83	8	8	2	0

^(a) base seca.^(b) Porcentagem em massa.^(c) Economizador.

Fonte: LLORENTE et al., 2006, adaptado pela autora.

Tabela 2.26: Balanço de massa das cinzas do teste com brassica.

	Biomassa	Leito inicial	Leito final	Eco. ^(c)	Coletor de pó	Chaminé	Fecha- mento
Ash ^(a) (kg)	130	200	265	9	6	19	
Ash ^(b) (%)			80	3	2	6	9
Ca ^(a) (g)	21054	205	13158	1678	1777	231	
Ca ^(b) (%)			62	8	8	1	21
K ^(a) (g)	23270	76	9180	747	472	5701	
K ^(b) (%)			39	3	2	24	31
Mg ^(a) (g)	2486	39	1355	190	210	36	
Mg ^(b) (%)			54	8	8	1	29
Na ^(a) (g)	671	29	250	27	19	122	
Na ^(b) (%)			36	4	3	17	40
P ^(a) (g)	2823	0	1502	222	206	56	
P ^(b) (%)			53	8	7	2	30
S ^(a) (g)	5169	0	1382	217	154	3073	
S ^(b) (%)			27	4	3	59	7
Cl ^(a) (g)	3147	0	106	329	100	2078	
Cl ^(b) (%)			3	10	3	66	17
Si ^(a) (g)	4645	93664	103258	1198	220	55	
Si ^(b) (%)			105	1	0	0	-7
Al ^(a) (g)	419	276	479	60	44	3	
Al ^(b) (%)			69	9	6	0	16

^(a) base seca.^(b) Porcentagem em massa.^(c) Economizador.

Fonte: LLORENTE et al., 2006, adaptado pela autora.

Não foi encontrada uma associação entre os aglomerados formados no material do leito de sílica com reação química de sinterização relacionada com a reação gás-sólido, tais como a formação de CaSO_4 e CaCO_3 . Portanto, este mecanismo de reação química foi negligenciado quando comparado com a aglomeração do leito com base na fusão parcial dos compostos alcalinos contidos nas cinzas de biomassa. As semelhanças das fases cristalinas, o conteúdo elementar entre as cinzas depositadas nos tubos e as cinzas de biomassa obtidas em laboratório a 550°C permitiram que os testes laboratoriais de cinzas ponto de fusão previssem

o comportamento de sinterização das cinzas depositadas sobre os permutadores de calor das centrais térmicas (LLORENTE et al., 2006). As temperaturas de fusibilidade das cinzas dos dois combustíveis estão apresentadas na tabela 2.27.

Tabela 2.27: Temperaturas de fusibilidade das cinzas dos combustíveis.

	Álamo (Poplar)	Brassica
Inicial de deformação (°C)	>1400	730
Amolecimento (°C)	>1400	Nd
Hemisférica (°C)	>1400	Nd
Fluidez (°C)	>1400	>1400

Nd: Não detectado.

Fonte LLORENTE et al., 2006, adaptado pela autora.

Davidsson, Steenari e Eskilsson (2007) investigaram o efeito de caulim nas cinzas de fundo e volantes de uma caldeira de leito fluidizado circulante de 35 MW. Foram coletadas amostras de cinzas com e sem caulim. As amostras foram analisadas para composição elementar, solubilidade em água e composição mineralógica. Verificou-se que o caulim captura o potássio removendo-o da fornalha para o filtro de cinzas volantes. O produto é estável nas temperaturas de combustão e menos susceptível a depositar-se como outros compostos de potássio. Os alcalinos foram removidos da fornalha por caulim, e, assim, a temperatura de aglomeração do material do leito aumentou para 1100°C. A temperatura de sinterização do material do leito aumentou por causa da remoção do potássio e da formação de silicatos de alumínio e potássio no leito. Estes produtos não formaram misturas eutéticas com baixo ponto de fusão com quartzo, como os sais de potássio podem fazer. Os sais alcalinos, formados por sódio e potássio e cálcio (alcalino terroso), acabaram nas cinzas volantes, onde o teor de alcalinos aumentou e a solubilidade dos alcalinos diminuiu, sugerindo que o silicato de alumínio alcalino tivesse sido formado. Estes compostos têm alto ponto de fusão e é portanto improvável que se tornem líquidos e fiquem na superfície de superaquecedores. Uma pequena fração do caulim permaneceu na fornalha através da formação de uma camada fina em partículas do leito. Concluíram que a adição de caulim pôde melhorar significativamente a operação de um leito fluidizado queimando biocombustíveis tanto no que diz respeito à deposição no superaquecedor quanto à corrosão e a aglomeração do leito em grande escala.

2.6.3. Queima de resíduo sólido

Lin et al. (2009) verificaram que alguns estudos têm demonstrado que os metais alcalinos terrosos promovem aglomeração; no entanto, outros estudos mostram que inibem a geração de aglomeração. Os metais alcalinos terrosos, magnésio e cálcio (Mg e Ca), podem causar tanto a inibição quanto a promoção de aglomeração/desfluidização. Portanto, centraram-se nos efeitos do magnésio, do cálcio e na temperatura de operação, na qual ocorre a aglomeração/desfluidização do sódio durante a incineração de RSU artificial em um reator de leito fluidizado. Em baixas razões molares de Na/Mg e Na/Ca, o magnésio e o cálcio inibiram a desfluidização significativamente. No entanto, a inibição foi reduzida, quando a concentração de Na aumentou. Quando a relação molar (Na/Mg e Na/Ca) excedeu dois, a inibição de Mg e Ca não foi aparente. Em relações molares de Na/Mg e Na/Ca menores que 1,5, o tempo de desfluidização foi maior do que quando nenhum metal foi adicionado. O efeito de Mg e Ca diminuiu gradualmente à medida que a proporção molar de Na/Mg e Na/Ca aumentou; no entanto, o seu efeito sobre o prolongamento do tempo de desfluidização foi fraco. Independentemente da adição de Mg, Ca ou de qualquer metal alcalino para o sistema, o tempo de desfluidização aumentou à medida que a temperatura diminuiu. A 900°C, o tempo de desfluidização quando Mg ou Ca foi adicionado não é elevado significativamente. Sob estas condições, a temperatura de operação foi o principal fator no que diz respeito à aglomeração/desfluidização. Quando o magnésio e o cálcio foram adicionados para reduzir a aglomeração/desfluidização, tanto a concentração de Na quanto a temperatura de operação deveriam ser consideradas.

Lin e Wey, (2004) sabiam que componentes viscosos de resíduos tendiam a causar aglomeração durante a incineração. Em estudos prévios investigaram a influência de vários componentes de carvão sobre a tendência de se aglomerarem. No entanto, o efeito dos elementos individuais no aglomerado tem sido raramente verificado. Por isso, investigaram o efeito de vários elementos diferentes e parâmetros operacionais sobre a aglomeração/desfluidização durante a incineração. Nitratos de sódio (NaNO_3) e metais alcalinos terrosos (Mg, Ca) foram adicionados aos resíduos artificiais, para simular a aglomeração. Os efeitos da velocidade do gás, temperatura operacional, tamanho de partícula e altura estática do leito sobre aglomeração também foram avaliados.

O aumento da concentração de sódio reduziu o tempo necessário para atingir a desfluidização. No entanto, os metais alcalinos terrosos (Mg, Ca) aparentemente inibiram a

aglomeração. O efeito da inibição dos metais alcalinos terrosos foi reduzido quando a concentração de sódio foi aumentada. Quando a concentração de sódio foi de 3,0% em massa, os metais alcalinos terrosos promoveram a aglomeração. A concentração de sódio determinou o comportamento da aglomeração/desfluidização durante a incineração. O aumento da temperatura de operação reduziu o tempo necessário para alcançar a desfluidização, que aumentou com a velocidade do gás. Os tamanhos das partículas de pó Geldart B (545, 645, 770 μm) utilizados como materiais do leito tinham tempos de desfluidização semelhantes. No entanto, a utilização do pó D (920 μm) acelerou a aglomeração e reduziu o tempo de desfluidização (LIN, WEY, 2004).

Chang e Wey, (2006) analisaram e compararam as características das cinzas de fundo e volantes em três incineradores de resíduos sólidos urbanos (IRSUs) em Taiwan. Foram investigadas diferentes fornalhas de incineração, incluindo: (A) leito fluidizado, (B) queima em “mass burn”, e (C) queima em “mass burn” ligada à fornalha rotativa. Foram avaliadas a distribuição do tamanho das partículas, morfologia, composições mineralógica e química, e lixiviação de metais pesados das amostras de cinzas. Os resultados revelaram que os três tipos de incineração tem características diferentes nas de cinzas, devido ao sistema de mistura e transporte no interior da fornalha. A distribuição granulométrica indicou que 28,5% das cinzas de fundo do IRSU-B foram inferiores a 180 μm e que 61,2% das cinzas volantes de IRSU-A foram maiores do que 250 μm . A tabela 2.28 apresenta os dados dos incineradores utilizados na amostragem.

A concentração de lixiviação de chumbo (Pb) ultrapassou o nível regulamentar instituído pelo órgão responsável para cinzas volantes no IRSU-B e no IRSU-C, e, assim, foram considerados resíduos perigosos. Especificamente, a concentração de lixiviação de metais pesados para cinzas volantes no IRSU-A (incinerador de leito fluidizado) foi menor do que a dos outros incineradores, e correspondeu aos níveis regulamentados. Portanto, um processo de incineração em leito fluidizado indicou ser um potencial de manuseamento de metais pesados pelas cinzas. O resultado também forneceu uma informação valiosa para o projeto e operação do incinerador (CHANG e WEY, 2006).

Tabela 2.28: Informações gerais sobre IRSU utilizados para amostragem.

	IRSU-A	IRSU-B	IRSU-C
Tipo de fornalha	Leito fluidizado	Mass burn	Mass burn e fornalha rotativa
Capacidade (toneladas/dia)	95 × 1 unidade	450 × 2 unidade	300 × 3 unidades
Resíduos de entrada (%)	90% HW ^(a) + 10% BW ^(b)	90% HW + 10% BW	90% HW + 10% BW
Temperatura da fornalha (°C)	800-950	850-1050	850-1050
DCPAs ^(f)	BF ^(c)	SD ^(d) ; BF	SD; BF
Aditivos	Cal; PAC ^(e)	Uréia; Cal; PAC	Cal; PAC
Energia elétrica (KWh/dia)	–	~ 500	~ 400

^(a) HW: Household waste – lixo domiciliar.

^(b) BW: Business waste – lixo de escritório.

^(c) BF: Bag filter – filtro de mangas.

^(d) SD: Semi-dry scrubber – coletor de pó meio úmido.

^(e) PAC: Powder activated carbon – pó de carvão ativado.

^(f) DCPA: Dispositivos de Controle da Poluição do Ar.

Fonte: CHANG e WEY, 2006.

A tabela 2.29 apresenta as composições das cinzas de fundo e volantes para cada incinerador.

Tabela 2.29: Composições das cinzas de fundo e volantes para cada incinerador.

	IRSU-A		IRSU-B		IRSU-C	
	Cinzas de fundo	Cinzas Volantes	Cinzas de fundo	Cinzas Volantes	Cinzas de fundo	Cinzas Volantes
CaO	17,833	12,438	18,719	22,236	18,205	17,403
SiO ₂ [*]	22,904	22,082	2,250	0,130	29,490	6,736
Al ₂ O ₃ [*]	0,185	1,549	1,143	1,196	2,673	0,145
Fe ₂ O ₃ [*]	11,397	6,773	9,054	0,809	17,077	0,511
Na ₂ O [*]	3,688	7,162	4,461	8,753	6,084	8,208
MgO [*]	1,048	1,279	1,202	0,782	1,391	0,815

^{*} Porcentagem em massa.

Fonte: CHANG e WEY, 2006.

Pettersson, Niklasson e Moradian (2013), na Suécia, estudaram se a redução da temperatura do leito poderia alterar a distribuição de metais alcalinos (Na, K) e de cloro na caldeira para reduzir a corrosão e formação de depósitos. A caldeira utilizada foi concebida para uma temperatura do leito entre 850 a 900°C, e foi reduzida em cerca de 150°C para a realização dos testes. Os dados foram coletados por meio de medições de depósito e de amostragem sólida. A temperatura reduzida do leito resultou em uma demanda menor por areia fresca, diminuição da aglomeração, e taxas reduzidas de formação de depósitos. A combustão de resíduos para produção de energia elétrica está associada a muitos problemas devido à composição e heterogeneidade do combustível. Uma redução de produtos alcalinos e de cloro na região do superaquecedor poderiam aliviar esses problemas de forma significativa. As cinzas e depósitos de diferentes testes de combustão em uma caldeira de leito fluidizado borbulhante de 20 MWt foram caracterizados por difração por raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de elétrons (SEM-EDX). O combustível queimado foi uma mistura de RSU e resíduos industriais (RI), muitas vezes referidos como CDR. Estes resíduos combustíveis muitas vezes continham mais alcalinos e cloro do que a biomassa e, portanto, eram considerados combustíveis arriscados propensos a causar aglomeração no leito, formação de depósitos e corrosão. Quando a temperatura do leito foi reduzida de 870 para 720°C, todos os aglomerados formados no leito, nas cinzas e no retorno de areia desapareceram. Isto resultou em uma redução da demanda de areia fresca para o leito, que por sua vez reduziu os custos operacionais.

A redução da temperatura do leito deixou que o cloro fosse capturado no revestimento do material do leito (leito de cinzas e de retorno de areia), aumentando assim a concentração de Cl no leito. A concentração de cloro foi também diminuída no ciclone de cinzas, no filtro de cinzas, nos depósitos, e no fluxo de cinzas volantes. A taxa de formação de depósitos foi diminuída em 20% e a concentração de enxofre nos depósitos aumentou, resultando em uma proporção de S/Cl maior. Estes resultados sugeriram um meio para a criação de um melhor ambiente na região do superaquecedor, diminuindo os problemas de corrosão. No entanto, os efeitos das diferentes concentrações de enxofre em misturas de combustíveis necessitam de um estudo mais aprofundado (PETTERSSON, NIKLASSON e MORADIAN, 2013).

3. ESTUDO DE CASO

3.1. Dados gerais da caldeira

Para este estudo de caso será considerado uma caldeira com uma produção de vapor de 300.000 kg/h a 520°C e 67 bar e temperatura dos gases de combustão na saída de 160°C, parâmetros típicos de uma caldeira moderna. O equipamento de combustão utilizado será um leito fluidizado borbulhante, queimando bagaço de cana de açúcar. O sistema de alimentação de combustível será feito por esteiras que alimentarão a caldeira pelas laterais. O sistema de remoção de cinzas será segmentado em via seca e via úmida, a descarga via seca será feita no fundo do leito e nas bicas dos recuperadores de calor, conhecidos por economizador e pré-aquecedor de ar.

O circuito água e vapor será equipado com desaerador, um economizador (pré-aquecedor de água) e um condensador (conhecido também por subcooler). A figura 3.1 apresenta um diagrama do circuito de água e vapor deste estudo.

Figura 3.1: Sistema de água e vapor da caldeira em estudo.

O sistema de ar e gases empregado neste estudo está representado na figura 3.2.

Conforme apresentado na figura 3.2 os gases de combustão saem da fornalha passando pelos superaquecedores, feixe tubular, economizador e pré-ar. Na saída do pré-ar, os gases são encaminhados para um lavador de gases via úmida e posteriormente liberado na chaminé.

Figura 3.2: Sistema de ar e gases da caldeira em estudo.

3.2. Metodologia do estudo de caso

Verificar os efeitos da substituição parcial de bagaço por CDR na alimentação de uma caldeira moderna, porém convencional para queima de bagaço e delimitar quais os limites desta substituição considerando a integridade do equipamento, sua operação e o meio ambiente. Serão considerados ainda os efeitos energéticos e de disposição de resíduos de uma cidade de porte médio no estado de São Paulo.

Serão apresentados quatro cenários, em cada qual a substituição de CDR será ligeiramente superior à anterior. As substituições serão realizadas de maneira a não se alterar a produção energética da caldeira durante a operação da termoelétrica.

Para os cenários que apresentarem possibilidade de operar sem afetar a integridade da caldeira serão apresentados os cuidados que os operadores devem tomar para que a queima

conjunta seja feita da melhor forma possível, sem afetar o meio ambiente e mantendo a integridade do equipamento.

Os cenários que não forem possíveis de se operarem por apresentarem um alto potencial de degradação da caldeira, avaliar qual o valor máximo de substituição segura de bagaço por CDR, para que os requisitos quanto ao meio ambiente, operacionalidade e integridade do equipamento não fossem afetados, em termos energéticos e residuais o que seria possível executar com esta substituição.

3.3.Procedimento do estudo de caso

O estudo parte dos casos extremos, ou seja, o consumo de combustível de uma caldeira queimando 100% bagaço ou 100% CDR. É dividido em quatro etapas, com substituição de fornecimento de energia do bagaço de cana pelo CDR em respectivamente, 5, 10, 15 e 25%. As composições do bagaço e do CDR permanecem constantes.

O armazenamento do CDR deve ter alguns. É necessário que seja estocado em galpão coberto, pois por se tratar de resíduo pode se deteriorar ou ser espalhado pelo vento, caso não fique ao abrigo de intempéries, ao contrário do bagaço que em muitas unidades é armazenado ao ar livre.

A mistura com bagaço pode ser feita nas esteiras de alimentação de bagaço da caldeira. Supõe-se que a caldeira irá operar em tempo integral em sua capacidade nominal de produção de vapor.

As análises elementares dos combustíveis, e análises da mistura destes combustíveis são apresentadas para interpretação dos resultados e para comparação com a literatura internacional especializada (discutida no capítulo 2 deste trabalho).

Para verificar a viabilidade da substituição do bagaço pelo CDR, uma análise de cloro específico é realizada, para certificar que a substituição não seja prejudicial para o equipamento. Entende-se por cloro específico a razão entre a massa de cloro e a energia disponível em um quilograma de combustível. É expresso em mg/ MJ.

3.4. Resultados e discussões

3.4.1. Consumo de combustível

Considerando a caldeira supracitada, no interior de um volume de controle como mostrado na figura 3.3, e realizando um balanço de massa e energia, é possível encontrar o consumo de combustível para que a água de alimentação atinja as condições de vapor necessárias na saída da caldeira.

Figura 3.3: Volume de controle da caldeira.

O ponto 1 é referente à água de alimentação e purga da caldeira. O ponto 2 é a saída de vapor superaquecido e o ponto 3 a descarga de purga. Considerando uma purga de 2% da vazão total, perda de carga do circuito vapor (internos do tubulão, superaquecedores, dessuperaquecedor e válvula de saída geral) de 6,1 bar e pressão da água de alimentação 1 bar acima da pressão do tubulão, obtêm-se os dados das correntes apresentadas na figura 3.3 e mostrados na tabela 3.1.

O balanço de massa mostrado na equação 3.1.

$$m_{c1} = m_{c2} + m_{c3} \quad (3.1)$$

Tabela 3.1: Dados das correntes do volume de controle da caldeira.

	Pontos		
	1	2	3
Descarga (kg/h)	306.122	300.000	6.122
Temperatura (°C)	120	520	289
Pressão (bar)	74,1	67	73,1
Entalpia (kJ/kg)	504	3.463	1.284

O balanço considerando apenas a energia entregue à água no volume de controle apresentado na figura 3.3 é dado pela equação 3.2.

$$Q = m_{c3}h_{c3} + m_{c2}h_{c2} - m_{c1}h_{c1} \quad (3.2)$$

Inserindo a equação 3.1 no balanço de energia, equação 3.2, e rearranjando os termos, tem-se a equação de calor transferido para a caldeira para produzir o vapor nas condições pré-estabelecidas, equação 3.3.

$$Q = m_{c3}(h_{c3} - h_{c1}) + m_{c2}(h_{c2} - h_{c1}) \quad (3.3)$$

Substituindo os valores de m_2 , m_3 , h_1 , h_2 e h_3 tem-se o calor transferido para a caldeira, que é de 892.672,4 MJ/h.

Por se tratar de uma caldeira equipada com sistema de combustão com leito fluidizado, será considerada que a combustão seja completa o que, em adição à temperatura de saída dos gases de 160°C, permite estimar uma eficiência ao PCI (Poder Calorífico Inferior) de 90% para caldeira.

O PCS de um combustível é determinado através de uma bomba calorimétrica, em um volume constante, onde todos os produtos da combustão são resfriados à temperatura inicial e todo o vapor de água formado durante a combustão é condensado. A temperatura inicial usada como referência é de 25°C. No caso do poder calorífico inferior (PCI) todos os produtos de combustão permanecem no estado gasoso, incluindo a água produzida e a presente no combustível. O PCI não pode ser medido, mas é calculado subtraindo do PCS a energia de condensação da água produzida na combustão e da presente no combustível (umidade).

A produção de água durante a combustão é proveniente do hidrogênio presente no combustível. A equação 3.4 apresenta a equação estequiométrica da combustão completa do hidrogênio.

Na equação 3.4, para cada 2 mol de hidrogênio são produzidos 2 mol de água, fazendo esta associação em termos de massa, e sabendo que as massas atômicas do hidrogênio é 1,008 kg/kmol e do oxigênio é de 15,999 kg/kmol, tem-se que para cada 36,031 kg de água produzida são necessários 4,032 kg de hidrogênio, como mostrado na tabela 3.2. Para simplificar o cálculo do PCI utiliza-se a relação de produto por reagente, que para o caso do hidrogênio é de 8,937.

Tabela 3.2: Dados da equação estequiométrica da combustão do hidrogênio.

	Reagentes		Produtos
Composto	H ₂	O ₂	H ₂ O
Número de mols	2	1	2
Massa molecular (kg/kmol)	2,016	31,988	18,016
Massa do componente (kg)	4,032	31,988	36,031
kg produto/ kg combustível	-	-	8,937

A energia de vaporização pode ser obtida através da diferença de entalpia entre o vapor saturado e o líquido saturado. Sabendo que a entalpia é composta pela energia interna mais a variação de pressão e volume, a energia de vaporização pode ser calculada através apenas de energia interna, pois a bomba calorimétrica apresenta um volume. A tabela 3.3 apresentam os dados de energia interna considerando uma temperatura de 25°C.

Dadas às informações das tabelas 3.2 e 3.3 monta-se a fórmula para o cálculo do PCI, segundo a equação 3.5.

Tabela 3.3: Energia interna da água para temperatura de 25°C.

	A 25°C
Energia interna vapor saturado (kJ/kg)	2.409,2
Energia interna líquido saturado (kJ/kg)	104,8
Diferença de energia interna entre vapor e líquido saturados (kJ/kg)	2.304,3

$$PCI = PCS_{(bu)} - 2.304,3[8,937.H(\%) + \text{umidade}(\%)] \quad (3.5)$$

Utilizando a análise elementar e o valor do PCS do bagaço de cana e do CDR apresentados na tabela 2.5, calcula-se o PCI para ambos os combustíveis conforme a equação 3.5. Os resultados estão na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Poder calorífico inferior para o bagaço e CDR.

	Bagaço		CDR	
	bu ^(a)	bs ^(b)	bu ^(a)	bs ^(b)
PCS (kJ/kg)	8.727	18.254	13.377	18.122
PCI (kJ/kg)	6.962	14.562	11.792	15.975

^(a) bu: base úmida. ^(b) bs: base seca.

Dividindo a quantidade de calor transferida para a caldeira (resultado da equação 3.3) pela eficiência ao PCI é possível calcular o calor total transferido pelo combustível para atender as condições do ponto três do volume de controle apresentado na figura 3.3, que resulta em 991.858,2 MJ/h.

Para se obter o consumo de bagaço, divide-se o calor total transferido pelo combustível (991.858,2 MJ/h) pelo PCI do bagaço em base úmida (6.962 kJ/kg), o resultado deste cálculo é de 142.467 kg de bagaço por hora.

Considerando as mesmas condições e substituindo apenas o combustível de bagaço de cana para CDR, pode-se calcular o consumo de CDR.

Obtém-se o consumo de CDR, dividindo o calor total transferido pelo combustível (991.858,2 MJ/h) pelo PCI do CDR em base úmida (11.792 kJ/kg), o resultado deste cálculo é de 84.113 kg de CDR por hora.

A tabela 3.5 apresenta uma síntese dos dados para o consumo de combustível, 100% bagaço e 100% CDR. Analisando o consumo dos dois combustíveis, é visível que o consumo de 100% de CDR seria muito mais eficaz e reduziria os gastos com o transporte. O consumo de bagaço é 70% maior que o consumo de CDR.

Tabela 3.5: Síntese dos dados para consumo de combustível, 100% bagaço e 100% CDR.

	Combustível	
	100% Bagaço	100% CDR
Calor transferido para a caldeira (MJ/h)	892.672,4	892.672,4
PCI (kJ/kg)	6.962	11.792
Eficiência ao PCI (%)	90,0	90,0
Calor transferido pelo combustível (MJ/h)	991.858,2	991.858,2
Consumo de combustível (kg/h)	142.467	84.113

3.4.2. Cloro específico

O cloro específico é calculado através da quantidade de cloro presente no combustível, dividida pelo PCI do combustível, na mesma base. O bagaço apresenta uma quantidade muito pequena de cloro em sua composição, proveniente dos fertilizantes e pesticidas utilizados no cultivo da cana. A tabela 2.5 apresenta o percentual de cloro no bagaço de 0,01%, no entanto, um percentual maior, em torno de 0,02% também é encontrado na literatura.

O CDR, por ter origem nos resíduos domésticos que contém cloreto de sódio (sal de cozinha) e industriais, compostos em grande parte por PVC e outros plásticos, apresenta uma quantidade significativa de cloro na sua composição. A tabela 3.6 mostra as quantidades de cloro específico para o bagaço e o CDR.

Tabela 3.6: Quantidades de cloro específico para o bagaço e o CDR.

	Combustível	
	Bagaço	CDR
Cloro específico* (mg/MJ)	14,4	239,1

*Base úmida.

A quantidade de cloro específico no CDR é quase vinte vezes maior que a quantidade presente no bagaço, para ser mais preciso é 16,6 vezes maior. Devido a esta grande diferença é que não se pode queimar apenas CDR em uma caldeira concebida para queimar bagaço. O cloro específico deve ser ponderado para que não haja riscos durante a operação do equipamento. Para quantidades muito elevadas, a quantidade de CDR adicionada na caldeira deve ser restringida.

3.4.3. Substituições de bagaço por CDR

Usando as análises elementares dos combustíveis, bagaço e CDR, apresentados na tabela 2.5, foram montados quatro cenários substituindo 5, 10, 15 e 25% da energia do bagaço por energia proveniente do combustível derivado de resíduos. Para melhor analisar os quatro cenários também é necessário saber o cloro específico para cada um deles, pois é um indicador do potencial corrosivo do combustível. A tabela 3.7 apresenta os valores do PCI, teor de cloro e cloro específico de cada mistura.

Tabela 3.7: PCI, teor de cloro e cloro específico da mistura para os quatro cenários, na base úmida.

	Cenário 1: 5%	Cenário 2: 10%	Cenário 3: 15%	Cenário 4: 25%
PCI (kJ/kg)	7.120	7.277	7.435	7.750
Cloro (% em massa)	0,02	0,03	0,04	0,05
Cloro específico (mg/MJ)	26,5	38,1	49,2	70,1

Como será mostrado adiante, com base no cloro do bagaço e nos resultados da literatura é possível dizer que até o cenário 2 as implicações negativas no equipamento são pouco significativas. O cenário 3 pode ser estudado mais profundamente e talvez apresentar um resultado positivo. A substituição de 25% em energia, como mostrado no cenário 4, é uma quantidade muito elevada para um equipamento que não dispõe de materiais especiais contra corrosão e provavelmente não atenderá os critérios de integridade do equipamento.

Na literatura, foram encontrados vários estudos feitos com queima de CDR como combustível auxiliar. Na maioria dos casos apresentados o combustível principal é carvão, turfa, cavaco de madeira, resíduos de pneus ou um consorciado deles.

Vesterinen, Raili e Marti, (1996) realizaram testes de queima de cavaco de madeira e turfa com adição de CDR. Os testes que apresentavam 15% de adição de CDR em energia, são apresentados na tabela 2.7 (testes 2, 6 e 7) e os valores de cloro específico resultante para estes testes foram de 61,8, 23,8 e 39,04 mg/MJ, respectivamente. A média foi de 41,52 mg/MJ. O objetivo era estudar os poluentes orgânicos, que ficaram todos abaixo do limite.

Ferrer et al. (2005), também estudou a combustão de CDR com carvão em caldeira de leito fluidizado circulante para verificar incrustação e corrosão. Substituíram até 40% em energia de CDR, melhorando a qualidade do carvão. O valor do cloro específico para 40% foi de 88,9 mg/MJ, no entanto, ocorreu a formação de depósitos no plano de entrada dos gases nos tubos que estavam simulando os tubos dos superaquecedores.

Wan et al. (2008) estudaram os poluentes em uma caldeira de leito fluidizado circulante de 130 t/h de vapor, queimando carvão, resíduos de pneus e lodo. Praticaram uma taxa de substituição em energia de até 30%. O combustível substituído foi principalmente o carvão, conforme apresentado na tabela 2.11. O cloro específico para o teste 2 da tabela 2.11 foi de 61,2 mg/MJ, calculado com os dados da tabela 2.10. Este valor de cloro específico mais elevado, tolerado nos testes, deve-se ao fato da caldeira ser fabricada com materiais mais nobres, pois já queimava alguns combustíveis que merecem ser acompanhados de perto.

Com base nas análises dos resultados destes três autores o valor limite de cloro específico seguro neste trabalho foi de 40 mg/MJ.

A tabela 3.8 contém a análise elementar da mistura de combustível para cada cenário praticado neste trabalho.

Tabela 3.8: Composição da mistura utilizada como combustível nos quatro cenários.

	Cenário 1: 5%		Cenário 2: 10%		Cenário 3: 15%		Cenário 4: 25%	
	bu ^(a)	bs ^(b)	bu ^(a)	bs ^(b)	bu ^(a)	bs ^(b)	bu ^(a)	bs ^(b)
C	23,21	47,70	23,60	47,66	23,98	47,63	24,76	47,57
H	2,80	5,75	2,86	5,78	2,93	5,82	3,06	5,88
O	20,24	41,60	20,39	41,18	20,53	40,77	20,82	39,99
S	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,05	0,03	0,05
N	0,26	0,53	0,29	0,58	0,32	0,63	0,38	0,73
UMIDADE	51,34	-	50,49	-	49,65	-	47,95	-
CINZAS	2,11	4,33	2,32	4,68	2,53	5,02	2,94	5,66
Cl	0,02	0,04	0,03	0,06	0,04	0,07	0,05	0,10
Hg	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

^(a) bu: base úmida; ^(b) bs: base seca.

Comparando o teor de cloro específico dos cenários apresentados na tabela 3.7 e o valor limite de 40 mg/MJ, confirma-se a necessidade de um estudo mais cauteloso para o cenário 3 e presume-se que no cenário 4 a caldeira poderá sofrer corrosão precoce.

O teor de enxofre presente nas misturas de combustíveis também pode ser prejudicial, conforme se aumenta a quantidade de CDR utilizada, pois o coletor de pó utilizado é um lavador de gases, o que promove a formação de água ácida (ácido sulfúrico bastante diluído), como foi visto na seção 2. Entretanto o enxofre pode reduzir a corrosão através da formação de compostos de enxofre em lugar do cloro, como por exemplo, Na_2S ao invés de NaCl , pois são menos corrosivos. Kassman et al. (2011) estudaram a combustão de biomassa com alto teor de cloro e potássio em leito fluidizado e concluíram que a adição de sulfato de amônio reduziu significativamente a formação de KCl nos gases de combustão.

O aumento de CDR na mistura, aumenta a quantidade de nitrogênio, deixando uma preocupação com as emissões atmosféricas de NO_x . Outro elemento importante que aparece apenas quando a quantidade de CDR é maior é o mercúrio. Por se tratar de um metal pesado, sua presença deve ser monitorada, pois é um elemento tóxico.

Para este trabalho não foi considerado que a composição do CDR contenha flúor, no entanto este elemento pode estar presente em alguns resíduos. Caso esteja presente, a mesma atenção dada ao cloro deve ser dada a ele. O flúor e o cloro apresentam um alto grau de corrosão e impacto ambiental.

As cinzas devem ser verificadas no seu potencial de aglomeração do leito da caldeira, ou se têm presença significativa de metais pesados, já que são provenientes parcialmente da combustão de resíduos sólidos domiciliares e industriais. A tabela 3.9, mostra como seria a composição e as temperaturas de fusibilidade das cinzas, mantendo as mesmas proporções de substituição de energia de bagaço por CDR.

A presença dos óxidos de sódio e potássio nas cinzas torna o ambiente do leito alcalino, o que reduz as temperaturas de fusibilidades e aumenta o risco de aglomeração.

Pode haver uma combinação de imprevistos que podem interferir na operação segura do equipamento. Pode haver a formação de incrustações nos superaquecedores, que gera no local do depósito uma diferença de potencial e os tubos podem sofrer uma corrosão sob o depósito formado.

Analisando os dados apresentados na tabela 3.9, é possível classificar as cinzas de acordo com a literatura apresentada nas tabelas 2.12 e 2.14, que mostram os cálculos para definir os índices de formação de escória e incrustação.

Tabela 3.9: Composição e temperatura de fusibilidade das cinzas das misturas dos quatro cenários.

	Base Seca (bs)			
	Cenário 1: 5% *	Cenário 2: 10% *	Cenário 3: 15% *	Cenário 4: 25% *
SiO ₂	80,29	78,34	76,40	72,51
Al ₂ O ₃	8,05	8,52	8,98	9,91
TiO ₂	0,93	1,01	1,08	1,23
Fe ₂ O ₃	3,10	3,14	3,17	3,24
CaO	2,37	3,43	4,48	6,59
MgO	0,89	0,96	1,03	1,16
K ₂ O	2,44	2,41	2,39	2,34
Na ₂ O	0,34	0,49	0,65	0,96
SO ₃	0,83	0,88	0,94	1,05
P ₂ O ₅	0,67	0,72	0,77	0,86
SrO	0,01	0,02	0,02	0,03
BaO	0,02	0,03	0,04	0,05
MnO ₂	0,06	0,06	0,06	0,07
ZnO	0,00	0,00	0,01	0,01
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00
Temperatura de fusibilidade (°C)				
T.D.I.	1.268	1.264	1.261	1.255
T.A.	1.300	1.297	1.293	1.286
T.H.	1.345	1.341	1.337	1.329
T.F.	1.411	1.406	1.401	1.391

T.D.I.: Temperatura de Deformação Inicial

T.A.: Temperatura de Amolecimento

T.H.: Temperatura Hemisférica

T.F.: Temperatura de Fluides

* Dados obtidos de forma simplificada, considerando a proporção em massa.

As cinzas para os quatro cenários são classificadas como ligníticas. A equação 2.12 é usada para definir o índice de formação de escória. Para se saber o índice de formação de incrustação para cinzas ligníticas está a tabela 2.14. A tabela 3.10 apresenta os índices de formação de escória e incrustação para cada um dos cenários deste trabalho.

Tabela 3.10: Índices de formação de escória (Equação 2.12) e incrustação (Tabela 2.14) para as cinzas ligníticas dos cenários atualizados.

Índices de formação	Cenário 1: 5%	Cenário 2: 10%	Cenário 3: 15%	Cenário 4: 25%
Tipo de cinzas	Ligníticas	Ligníticas	Ligníticas	Ligníticas
Ie ^{*(a)}	Médio (1.283°C)	Médio (1.280°C)	Médio (1.276°C)	Médio (1.269°C)
Ii ^(b) (Na ₂ O)	Baixo – Médio (0,34)	Baixo – Médio (0,49)	Baixo – Médio (0,65)	Baixo – Médio (0,96)

^(a) O potencial de formação de escória foi obtido da tabela 2.12, para cinzas ligníticas.

^(b) O potencial de formação de incrustação para cinzas ligníticas está indicado na tabela 2.14, o teor de Na₂O nas cinzas está na tabela 3.8.

Fica evidente que os cenários citados apresentam riscos de formação de escória e incrustação médios, devido a pequena quantidade de CDR utilizada.

3.4.4. Emissões atmosféricas

A utilização de misturas dos combustíveis, bagaço e CDR, deve satisfazer as condições estabelecidas em lei para os limites de poluentes atmosféricos, do solo e da água. Um teste para avaliar os poluentes emitidos por uma caldeira queimando mistura de bagaço e CDR foi feito no estado de São Paulo em 2013 (PAGLIUSO, 2013 – em elaboração)⁽¹⁾.

A queima de até 10% em energia proveniente do CDR não trouxe impacto ambiental adicional ao do bagaço quer se considere atmosfera, solo ou água. O sucesso deste estudo comprovou que o CDR paulista pode ser acrescentado na queima de uma caldeira convencional de bagaço de cana.

⁽¹⁾PAGLIUSO, J.D. Trabalho em elaboração. Aguardando definição para publicação.

3.4.5. Extensão do tempo de operação

Outra variável interessante para se verificar é a extensão do tempo de operação da termoeletrica quando se realiza as substituições de bagaço por CDR. Para realizar este cálculo é preciso conhecer o período de operação nominal da caldeira. A tabela 3.11 apresenta o período de safra e entressafra para o estado de São Paulo.

Tabela 3.11: Período de safra e entressafra para as usinas do estado de São Paulo.

Dez.	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.
Entressafra				Safra							

As usinas paulistas tem seu período de safra definido em oito meses a partir de abril e a entressafra de dezembro a março. Convertendo para horas todo o período de safra (8 meses), tem-se 5.760 horas. Lembrando que o consumo da caldeira deste estudo queimando 100% bagaço é de 142.467 kg/h de bagaço (tabela 3.5) e que a energia liberada pelo combustível é 991.858,2 MJ/h (tabela 3.5), obtém-se o consumo de bagaço durante toda a safra multiplicando o consumo de bagaço pelas horas de safra, o valor encontrado é de 820.612.380 kg de bagaço ou 5.713.103.388 MJ por safra.

A quantidade de energia substituída em cada cenário considera como base a energia total transferida pelo bagaço. O consumo de CDR é obtido através da divisão desta fração de energia pelo seu PCS. O consumo não-gasto de bagaço é calculado dividindo-se a mesma fração de energia pelo seu PCS. Os consumos totais de bagaço não-gasto e de CDR durante a safra são obtidos através da multiplicação de seus consumos pelo período da safra (5.760 horas). O tempo ganho de operação é obtido através da divisão do consumo total não-gasto de bagaço na safra pelo consumo de bagaço para 100% de queima de bagaço. Estes dados foram calculados para todos os cenários e estão apresentados na tabela 3.12.

Nota-se que com a substituição de 5% em energia ganha-se um tempo ganho de operação de 12 dias, com 10% este tempo passa a ser de 24 dias, chegando a 60 dias com 25%. Este período é significativo e ocorre em um momento oportuno, pois a escassez de energia elétrica no mercado nesta época do ano propicia preços bastante elevados ao kWh.

No entanto, as substituições devem ser realizadas de modo que a integridade do equipamento não seja comprometida, assim substituição acima de 10% deve ser feita com cautela.

Tabela 3.12: Consumo de CDR e economia de bagaço para cada cenário.

	Cenário 1:	Cenário 2:	Cenário 3:	Cenário 4:
	5%	10%	15%	25%
Energia substituída (MJ/h)	49.592,9	99.185,8	148.778,7	247.964,6
Consumo de CDR (kg/h)	4.205,6	8.411,3	12.616,9	21.028,2
Consumo não- gasto de bagaço (kg/h)	7.123,4	14.246,7	21.370,1	35.616,9
Consumo total de bagaço não-gasto na safra (kg)	41.030.619	82.061.238	123.091.857	205.153.095
Consumo total de CDR na safra (kg)	24.224.489	48.448.977	72.673.466	121.122.443
Tempo ganho de operação (dias)	12	24	36	60

Outra análise a ser feita é em relação ao ganho financeiro que a substituição de parte do bagaço pode gerar com o prolongamento do período de operação do sistema caldeira-turbina. Conforme publicado pela mídia no início de 2014 o preço do MW spot chegou a R\$ 840,00, devido a grande escassez de energia elétrica no período.

Considerando que a planta pode produzir 60MW (este cálculo será melhor esclarecido no próximo subitem) e que a substituição de bagaço por CDR prolongaria a operação é possível saber qual o faturamento obtido pela usina no período considerando a tabela 3.13.

Tabela 3.13: Possível faturamento para o período de ganho de operação.

	Cenário 1:	Cenário 2:	Cenário 3:	Cenário 4:
	5%	10%	15%	25%
Preço do MWh spot (R\$)	840	840	840	840
Tempo ganho de operação (horas)	288	576	864	1440
Possível faturamento no período (R\$)	241.820	483.840	725.760	1.209.600

Os possíveis faturamentos que se pode ter em um período de escassez de energia são grandes quando comparados ao o risco que se corre. No caso dos cenários 1 e 2, que não apresentam problemas para os equipamentos e tão pouco para o meio ambiente, o ganho financeiro pode atingir aproximadamente meio milhão de reais em um tempo de operação adicional de 24 dias (cenário 2).

3.4.6. Produção de energia elétrica da caldeira

Conforme descrição da caldeira no item 3.1, serão usadas como referência as condições da saída de vapor como os dados de entrada para a turbina de geração de energia. A turbina definida para este estudo é uma turbina de condensação, isto é, todo o vapor que adentrar a turbina será convertido em condensado. A pressão na descarga da turbina é de 0,20 bar, compatível com as condições locais. Foi considerado 1,0 bar de perda de carga entre a caldeira e a turbina. Os dados de admissão do vapor na turbina estão indicados na tabela 3.14.

Para se calcular a potência da turbina é necessário que algumas condições sejam pré-estabelecidas, As condições estão apresentadas a seguir:

- A turbina está em regime permanente.
- Os efeitos de energia cinética e potencial na admissão e descarga da turbina serão desprezados.
- Todos os processos sobre o fluido de trabalho são internamente reversíveis.
- A eficiência isoentrópica da turbina é de 80%

Tabela 3.14: Propriedades do vapor de admissão da turbina.

	Entrada da turbina
Eficiência isentrópica (%)	80
Pressão – P_1 (bar)	66
Temperatura – T_1 (°C)	520
Entalpia – h_1 (kJ/kg)	3.464,2
Entropia – s_1 (kJ/kg.°C)	6,895

De posse das condições estabelecidas o balanço energético para a turbina por unidade de massa pode ser expresso de acordo com a equação 3.6, o valor máximo para o trabalho da

turbina, W_{VC} , corresponde ao menor valor possível para h_2 e é obtido quando o processo é adiabático e reversível, ou seja, isentrópico, mostrado pela equação 3.7.

$$\frac{W_{VC}}{m} = h_1 - h_2 \quad (3.6)$$

$$\frac{\sigma_{VC}}{m} = s_2 - s_1 \geq 0 \quad (3.7)$$

A geração de entropia do sistema adiabático não pode ser negativa e estados onde $s_2 < s_1$, não são possíveis em uma expansão adiabática. Na realidade só podem ser atingidos por um sistema adiabático, estados em que $s_2 > s_1$.

Figura 3.4: Diagrama entalpia x entropia, processo isentrópico de uma turbina a vapor. Fonte: MORAN, M.J., SHAPIRO, H.N., 2009.

Para uma melhor compreensão do sistema, a figura 3.4 mostra a expansão de uma turbina em um diagrama de entalpia versus entropia. O ponto indicado por “2s” só seria atingido na ausência de irreversibilidades internas, o que corresponde a uma expansão isentrópica através da turbina. Para uma pressão de descarga fixa, o valor da entalpia, h_2 , diminui a medida que a entropia, s_2 , diminui. O valor máximo de trabalho da turbina é obtido quando se tem o menor valor para h_2 , que no caso é o valor de h_{2s} , conforme indicado na equação 3.8.

$$\left(\frac{\sigma_{VC}}{m}\right)_s = h_1 - h_{2s} \quad (3.8)$$

No entanto o que realmente acontece em uma turbina é uma expansão onde $h_2 > h_{2s}$, portanto, a turbina não realiza o trabalho máximo possível. Essa diferença entre o trabalho

realizado e o máximo possível é conhecida como a eficiência isoentrópica da turbina que é definida segundo a equação 3.9. Os valores da eficiência de uma turbina podem variar de 60 a 90%. Neste trabalho adotou-se 80%, compatível com uma turbina moderna deste porte.

$$\eta_t = \frac{w_{vc}/m}{(w_{vc}/m)_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \quad (3.9)$$

Dados os pontos de entrada da tabela 3.8 e a equação 3.9, para se saber o trabalho ou potência da turbina é necessário definir os valores das entalpias para a descarga (h_2) e para o estado onde seria produzido a maior quantidade de trabalho (h_{2s}).

A entalpia para a máxima realização de trabalho (h_{2s}) pode ser obtida a través do título do condensado que por sua vez pode ser calculado utilizando a entropia deste ponto. A equação 3.10 expressa o título em função das entropias do líquido (s_f) e do vapor (s_g) saturados.

$$x = \frac{s_{2s} - s_f}{s_g - s_f} \quad (3.10)$$

A tabela 3.15 apresenta os dados de entropia e título obtido na descarga da turbina.

Tabela 3.15: Entropias para a pressão de admissão da turbina.

	Descarga da turbina
Pressão – P_2 (bar)	0,20
Entropia admissão da turbina – $s_1 = s_{2s}$ (kJ/kg.°C)	6,895
Entropia do líquido saturado – s_f (kJ/kg.°C)	1,354
Entropia do vapor saturado – s_g (kJ/kg.°C)	7,304
Título (x)	0,931

A entalpia no ponto “2s” pode ser obtida através da composição das entropias de líquido saturado e vapor saturado, equação 3.11. Substituindo os valores das entalpias indicados na tabela 3.16, encontra-se o valor da entalpia para a máxima realização de trabalho da turbina (h_{2s}) também indicada na tabela 3.16.

$$h_{2s} = x \cdot h_{2sg} + (1 - x) \cdot h_{2sf} \quad (3.11)$$

Para se calcular a entalpia real do ponto 2 (h_2), ou seja, na descarga da turbina, é necessário um rearranjo da equação 3.9, resultando na equação 3.12.

$$h_2 = h_1 - \eta_t \cdot (h_1 - h_{2s}) \quad (3.12)$$

Tabela 3.16: Entalpias para a pressão de descarga da turbina.

	Descarga da turbina
Pressão – P_2 (bar)	0,20
Entalpia descarga da turbina – h_{2s} (kJ/kg)	2.527,8
Entalpia do líquido saturado – h_{2sf} (kJ/kg)	436,9
Entalpia do vapor saturado – h_{2sg} (kJ/kg)	2.682,2

A potência da turbina pode ser calculada multiplicando-se a vazão de vapor pela diferença de entalpia na entrada e saída do sistema. A tabela 3.17 apresenta as entalpias utilizadas para a obtenção da potência da turbina.

Tabela 3.17: Propriedades para obtenção da potência da turbina.

	Valores
Eficiência da turbina (%)	80
Vazão de vapor na entrada (kg/h)	300.000
Entalpia admissão da turbina – h_1 (kJ/kg)	3.464,2
Entalpia descarga da turbina – h_2 (kJ/kg)	2.715,1
Potência produzida pela turbina – W_t (MW)	62,43

Este valor de potência será utilizado na seção seguinte, para definir o que se ganha em termos de produção de energia elétrica.

3.4.7. As substituições em termos de energia elétrica domiciliar

Considerando a produção de energia elétrica proveniente da turbina estudada no item anterior (62,43 MW) e as informações contidas no “Anuário estatístico de energia elétrica 2013”, publicado pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE, vinculada ao Ministério de Minas e Energia do Brasil sobre o consumo de energia elétrica no estado de São Paulo onde consta o número de unidades consumidoras, é possível montar a tabela 3.18. Para

complementar esta tabela também foi utilizada a “Síntese de indicadores sociais – uma análise das condições de vida da população brasileira – 2013”, publicada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, empresa vinculada ao Ministério de Planejamento, Orçamento e Gestão do Brasil, onde foi estabelecida a quantidade de moradores por residência para o estado de São Paulo.

Tabela 3.18: Dados energéticos e consumo per capita no estado de São Paulo.

	Residencial	Consumo	
		Iluminação pública	Residencial + Iluminação
Anual (GWh/ano) ^(a)	37.680	3.072	40.752
Unidades consumidoras ^(a)	15.059.316	17.730	15.077.046
kW/unidades consumidoras	0,290	20,054	0,313
Média de moradores por residência ^(b)	3,0	3,0	3,0
kW/habitante	0,097	6,685	0,104

Fonte: ^(a) BRASIL, 2013a.

^(b) BRASIL, 2013b.

Foi calculado o consumo médio de unidades moradoras por hora. Como foi publicado que para o estado de São Paulo a quantidade de moradores por residência é de 3,0, e que para melhor entendimento unidades consumidoras significa residências, dividindo-se o consumo por hora por unidades consumidoras pela quantidade de indivíduos por residência obteve-se o consumo de energia elétrica per capita. O valor obtido para este consumo foi de 0,097 kWh/h por habitante para a energia elétrica residencial. Somado o consumo residencial com o da iluminação pública o consumo per capita foi de 0,104 kWh/h, ou simplesmente, 0,104 kW. Neste estudo será considerado um consumo per capita de 0,1 kW.

Considerando uma cidade hipotética de 600.000 habitantes localizada próxima a esta usina que produz 60 MW (equivalente a 60.000 kW) e o consumo per capita de 0,1 kW é possível dizer que a usina conseguiria suprir toda a necessidade de energia elétrica domiciliar exigida pela cidade, pois a produção da turbina de 60.000 kW dividido pelo consumo per capita resulta na quantidade de habitantes de 600.000. Portanto, em termos apenas de energia elétrica domiciliar, excluindo comércio, indústrias e outros, a usina é capaz de suprir a demanda desta cidade. Note-se entretanto que apenas 10% seria do resíduo, o restante ficando por conta do bagaço.

3.4.8. As substituições em termos de resíduo domiciliar

O “Panorama de Resíduos Sólidos de 2013” publicado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE apresenta a produção de resíduos para o estado de São Paulo. A tabela 3.19 mostra a população do estado, o total de resíduo coletado e a produção de resíduo per capita para o ano de 2013.

Tabela 3.19: Número da população, total de resíduo coletado e a produção de resíduo per capita no estado de São Paulo para o ano de 2013.

	Estado de São Paulo
	2013
População	43.663.669
RSU coletados (t/dia)	58.752
RSU por habitante (kg/dia)	1,356

Fonte: ABRELPE, 2013.

A tabela 3.20 apresenta a destinação final do RSU para todo o estado de São Paulo.

Tabela 3.20: Destinação final dos resíduos sólidos urbanos no estado de São Paulo para o ano de 2013.

	Estado de São Paulo
	2013
Aterro sanitário (t/dia)	44.887 (76,4%)
Aterro controlado (t/dia)	8.872 (15,1%)
Lixão (t/dia)	4.993 (8,5%)

Fonte: ABRELPE, 2013.

Este aumento de produção de resíduos é generalizado em todo o país e para conter este aumento o governo nacional aprovou a lei 12.305/2010, Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) que determina que a partir de 2 de agosto de 2014, os lixões devem ser fechados e todo rejeito destinados a aterros. Além disso, as prefeituras devem elaborar um Plano de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos (PGIRS). Caso este plano não seja bem projetado, os aterros paulistas que já se encontram quase no seu limite de deposição podem atingi-lo rapidamente.

Considerando toda a produção per capita paulista de resíduos, exibida na tabela 3.20 e a cidade de 600.000 habitantes, calcula-se a quantidade de resíduos sólidos urbanos

produzidos por esta cidade. Admitindo uma taxa de conversão de RSU para CDR de 30%, (esta taxa pode variar de 30 a 40%), calcula-se a produção de CDR pela cidade, utilizando apenas RSU. Estes dados estão indicados na tabela 3.21.

Tabela 3.21: Produção de resíduos e CDR pela cidade hipotética.

	Cidade hipotética
Número de habitantes	600.000
Produção de RSU per capita (kg/dia)	1,346
Produção de RSU (t/dia)	807,33
Taxa de conversão de RSU para CDR (%)	30
Produção de CDR (t/dia)	242,2
Produção de CDR (t/h)	10,09

Comparando a produção de CDR, 10.091,7 kg/h, indicada na tabela 3.21 com o consumo de CDR para as substituições de bagaço apresentados nos cenários de 1 a 4 da tabela 3.12, a cidade hipotética produz uma quantidade de CDR suficiente para se substituir 10% em energia e produzir energia elétrica através de resíduos descartados, conseguindo manter todo o consumo residencial suprido por uma energia limpa e sustentável com o auxílio do bagaço.

Além de produzir energia elétrica com o resíduo da cidade há impactos relevantes para os aterros. A conversão de RSU em CDR retira deste a parte que apresenta a maior dificuldade para a degradação e dificuldade para aterrar, pois o material combustível, sobretudo plásticos, é de difícil compactação. O que volta para os aterros após a conversão, embora ainda tenha volume é degradado facilmente, por ser composto em sua maioria de materiais orgânicos.

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Em muitos países da Europa, Ásia e América do Norte os resíduos recebem uma atenção diferente do Brasil. São separados e processados para a produção de combustível derivado de resíduo (CDR). A tecnologia de “mass-burning” (queima de resíduo não processado) e queima de CDR são muito difundidas e eficazes nestes países o que infelizmente não ocorre no Brasil.

A queima de resíduos além de agregar energia elétrica, é importante para a redução do volume de rejeito descartado nos aterros sanitários e consequentemente para o aumento de sua vida útil.

A principal característica do CDR é a sua heterogeneidade. Por ser composto pelo descarte da sociedade, sua composição varia de uma região para a outra. A presença de metais pesados, cloro, flúor, sódio, potássio potencializam a preocupação com as emissões de poluentes, integridade do equipamento devido à formação de compostos corrosivos e a operação com este combustível.

Uma planta projetada para queima de 100% de CDR tem os mesmos itens básicos que as termoelétricas a bagaço de cana existentes em usinas de açúcar e álcool, ou seja, sistema de alimentação de combustível, caldeira, recuperadores de calor, tratamento de gases e sistema de remoção de cinzas. No entanto, as caldeiras para CDR precisam ser fabricadas com materiais mais custosos para evitar a corrosão precoce do equipamento.

Para viabilizar os projetos de queima de CDR, muitas indústrias o utilizam como combustível auxiliar, ou seja, o equipamento é projetado para queimar outro combustível, que pode ser carvão, turfa, biomassa e parte deste combustível é substituída pelo CDR. A porção de CDR que pode ser adicionada pode variar em função do combustível principal e deve ser feita uma análise criteriosa para que a planta não apresente problemas com limite de emissões, modo operacional e integridade do equipamento.

Tendo em vista que o Estado de São Paulo possui 645 municípios, aproximadamente 170 usinas de açúcar e álcool, que seus aterros sanitários, principalmente os instalados em regiões metropolitanas estão com o volume próximo ao de saturação e que a energia elétrica está cada vez mais escassa, a utilização de CDR como combustível auxiliar, nas usinas de

açúcar e álcool poderia ter uma contribuição significativa na redução do volume de rejeitos enviados para os aterros e na produção de energia elétrica para o estado.

Para se determinar a quantidade de CDR máxima permitida para a queima auxiliar utilizou-se o valor do cloro específico. Na literatura foram encontrados valores altos para as substituições de CDR, mas por conta da integridade do equipamento e os limites de emissões de poluentes a quantidade de 10% de substituição em energia por CDR, dentro do valor do cloro específico indicado, parece ser o mais aconselhável para a queima consorciada. Nesta proporção, a boa operação do equipamento é garantida, as emissões atendem as exigências estabelecidas por normas e leis e com base na literatura o equipamento pode operar sem sofrer qualquer problema em sua integridade.

Foram realizados cálculos para 5, 10, 15 e 25% de substituição de bagaço por CDR, em valores energéticos. O tempo ganho de operação da caldeira, substituindo apenas 10%, é de 24 dias o que pode ser significativo principalmente quando se considera o período de entressafra.

Uma cidade com cerca de 600.000 habitantes produziria uma quantidade de resíduos domiciliares suficientes para produzir CDR para uma planta de 60 MW operando com CDR e bagaço, considerando uma taxa de conversão de 30%.

Poderiam ser realizadas parcerias entre universidade, empresas produtoras de CDR e usinas de açúcar e álcool, para aprofundar o assunto e ter mais dados sobre a queima consorciada de CDR e bagaço de cana de açúcar. A porcentagem de substituição poderia ser maior que 10%, caso os estudos evoluíssem e apresentassem dados suficientes para dar suporte para tal realização, sem o comprometimento da integridade do equipamento, dos parâmetros ambientais e da operacionalidade da planta.

Um programa como este depois de bem desenvolvido e consagrado no estado de São Paulo poderia ser estendido para os demais estados, beneficiando a matriz energética do país e colaborando com o problema do RSU. Desta maneira haveria colaboração com o plano de gestão integrada de resíduos sólidos (PGIRS), estabelecido na lei 12.305/2010, Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), que entrou em vigor em agosto de 2014.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS – ABRELPE, **Panorama dos Resíduos Sólidos de 2013**, Brasil, 2013.

ARENA, U., Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review, **Waste Management**, Vol. 32, pp. 625–639, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 – Resíduos Sólidos Classificação**. 71p. Segunda edição. Rio de Janeiro, RJ. 2004.

BARTELS, M., et al., Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention, **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol. 34, pp. 633–666, 2008.

BATISTA, F. **Bons preços de energia estimulam a cogeração**. Valor Econômico. 23 de abril de 2014. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1112874#nc>>. Acesso em: 24 abr. 2014.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J., **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**, 1ed., São Carlos, EESC – USP, 1999.

BIZZO, W; GOLDSTEIN Jr., L., Incineração de Lixo Urbano com Geração de Energia Elétrica, in: II Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, Campinas, SP, 1995.

BOYHAN, G.E., Fuel Process System. In: ROBINSON, W.D. et al, **The Solid Waste Handbook**, John Wiley & Sons, Inc., Nova York, 1986. Cap. 12.4, p. 415-423.

BRASIL. Lei 11.445, de 05 de janeiro de 2007. **Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; altera as Leis nºs 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei nº6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências**. Brasília, DF, 2007. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/111445.htm >. Acesso em 15 ago. de 2014.

_____. Lei 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências**. .

Brasília, DF, 2010. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em 15 ago. de 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Anuário estatístico de energia elétrica 2013**. Rio de Janeiro, RJ, 2013a. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica/20130909_1.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2014.

_____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Síntese de indicadores sociais – uma análise das condições de vida da população brasileira – 2013**. Rio de Janeiro, RJ, 2013b. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv66777.pdf>>. Acesso em: 28 nov. 2014.

_____. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Balanço Energético Nacional – BEN 2014: ano base 2013**. Rio de Janeiro, RJ, 2014. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final2014_Web.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2014.

BROWN, R. C., DAWSON, M. R., NOBLE S. D., Bed Material Agglomeration Durin Fluidized Bed Combustion, **Technical Process Report, U.S. Department of Energy**, Ames – EUA, 1993.

BUEKENS, A., HUANG, H., Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration, **Journal of Hazardous Materials**, Vol.62, pp. 1–33, 1998.

CHANG F.Y., WEY, M.Y., Comparison of the characteristics of bottom and fly ashes generated from various incineration processes, **Journal of Hazardous Materials**, Vol. B138, pp. 594–603, 2006.

CHEN, D., et al., HCl Dry Removal with Modified Ca-Based Sorbents at Moderate to High Temperatures, **J. of Thermal Science**, Vol.12, No.3, pp. 283 – 289, 2003.

CHEN, G., et al, Investigation of chloride deposit formation in a 24 MWe waste to energy plant, **Fuel**, Vol. 140, pp. 317–327, 2015.

CHEN, J.C., WEY, M.Y., OU, W.Y., Capture of heavy metals by sorbents in incineration flue gas, **The Science of the Total Environment**, Vol.228, pp. 67-77, 1999.

CHIRONE, R., MICCIO, F., SCALA, F., Mechanism and prediction of bed agglomeration during fluidized bed combustion of a biomass fuel: Effect of the reactor scale, **Chemical Engineering Journal**, Vol. 123, pp. 71–80, 2006.

CHYANG, C.S. et al., An investigation on pollutant emissions from co-firing of RDF and coal, **Waste Management**, Vol. 30, pp. 1334–1340, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo**. Apêndice A, São Paulo, SP. 2009. p. 17-18. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>>. Acesso em: 04 jul.2012.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – Conab. **A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil**. Análise do Desempenho da Safra 2009-2010. 2011. Capítulo 3. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_05_05_15_45_40_geracao_termo_baixa_res..pdf>. Acesso em: 20 jul. 2013.

CÓRDOBA, R. E., **Estudo da influência de lixiviados de aterros de resíduos da construção civil na qualidade dos recursos hídricos**, 2014, 334p., Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2015.

DAVIDSSON, K.O., STENARI, B.M., ESKILSSON, D., Kaolin addition during biomass combustion in a 35 MW circulating fluidized bed boiler, **Energy & Fuels**, Vol.21, pp. 1959-1966, 2006.

DURCARNE, E.D. et al. ,Co-Combustion of Coal and Municipal Solid Waste in a Circulating Fluidized Bed, **Fuel**, Vol.77, No. 12, pp. 1311-1315, 1998.

FERRER, E. et al., Fluidized bed combustion of refuse-derived fuel in presence of protective coal ash, **Fuel Processing Technology**, Vol. 87, pp. 33 – 44, 2005.

GITTINGER, J. S., ARVAN, W. J., Considerations for the Design of RDF-Fired Refuse Boilers, **Power-Gen Europe '98**, BR-1657, Milão – Itália, Jun., 1998.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Secretaria de Energia. **Boletim Informativo**. São Paulo, SP, 2014. Página 15. Disponível em: <<http://www.energia.sp.gov.br/arquivos/boletim-informativo.pdf>>. Acesso em: 23 jul. 2014.

GRIPP, W. G. **Aspectos técnicos e ambientais da incineração de resíduos sólidos urbanos**. 1998. 209p. Dissertação (mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.

KARLSSON S., ÅMAND, L.-E., LISKE, J., Reducing high-temperature corrosion on high-alloyed stainless steel superheaters by co-combustion of municipal sewage sludge in a fluidised bed boiler, **Fuel**, Vol.139, pp. 482–493, 2015.

KASSMAN, H., et al., Measures to reduce chlorine in deposits: Application in a large-scale circulating fluidised bed boiler firing biomass, **Fuel**, Vol.90, pp. 1325–1334, 2011.

KHANNA, A. S., **Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion**, ASM International, Materials Park, Estados Unidos, 2004. Cap.14.

KOCH, M., et al., Reaction mechanism of a single calcium hydroxide particle with humidified HCl, **Chemical Engineering Science**, Vol.60, pp. 5819 – 5829, 2005.

KORZUN, E. A., **Economic value of municipal waste**, Journal of Energy Engineering, vol. 116, num.1, pág. 39-50, 1990.

LAI, G.Y., **High-Temperature Corrosion and Materials Applications**, ASM International, Materials Park, Estados Unidos, 2008. Cap.6 e 12.

LEITE, W. C. DE A.; PUGLIESI, E. P.; CASTRO, M. C. A.; SCHALCH, V.. CÓRDOBA, R. E. . **A Política Nacional de Resíduos Sólidos experiências brasileiras na elaboração dos planos de gestão integrada de resíduos sólidos**. La Plata, 2012. p. 1-19. , Congreso de Medio Ambiente de la AUGM(7. : 2012 : La Plata, Argentina).. Actas, La Plata, 2012. Disponível em: < <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/26886> >. Acesso em: 22 jul. 2014.

LIN, C.L., et al., Inhibition and promotion: The effect of earth alkali metals and operating temperature on particle agglomeration/defluidization during incineration in fluidized bed, **Powder Technology**, Vol.189, pp. 57–63, 2009.

LIN, C.L., WEY, M.Y., The effect of mineral compositions of waste and operating conditions on particle agglomeration/defluidization during incineration, **Fuel** Vol.83, pp. 2335–2343, 2004.

LIN, W., K. DAM-JOHANSEN, F. FRANDSEN, Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors, **Chemical Engineering Journal**, Vol.96, pp. 171–185, 2003.

LLORENTE, M.J.F., et al., Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion, **Fuel**, Vol.85, pp. 1157–1165, 2006.

MA, W., et al, Chlorine characterization and thermal behavior in MSW and RDF, **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 178, pp. 489–498, 2010.

MADSEN, O.H., Increasing the Combustion Capacity and Performance of Existing Waste to Energy Plants, **17th Annual North American Waste-to-Energy Conference**, BR-1822, Chantilly – EUA, Mai., 2009.

MANNINEN, H., PELTOLA, K., RUUSKANEN, J., Co-combustion of refuse-derived and packaging-derived fuels (RDF and PDF) with conventional fuels, **Waste Management & Research**, Vol.15, pp. 137–147, 1997.

MANZOORI A.R., AGARWAL P.K., Agglomeration and defluidization under simulated circulating fluidized-bed combustion conditions, **Fuel**, Vol.73, no.4, pp.563 – 568,1994.

MILLER, B.G., **Coal Energy Systems**, Elsevier Academic Press, Londres, Inglaterra, 2005.

MORAN, M.J., SHAPIRO, H.N., **Princípios da Termodinâmica para Engenheiros**, LTC – Livros Técnicos e Científicos Ltda, Rio de Janeiro – RJ, 2009.

MORRIS, M., WALDHEIM, L., Energy recovery from solid waste fuels using advanced gasification technology, **Waste Management**, Vol. 18, pp. 557-564, 1998.

NIJENHUIS, J. et al., A method for agglomeration detection and control in full-scale biomass fired fluidized beds, **Chemical Engineering Science**, Vol.62, pp. 644 – 654, 2007.

NORMAS REGULAMENTADORAS, **NR-13**: Caldeiras e Vasos de Pressão, Ministério do Trabalho e Emprego, Brasil, 2008.
of temperature, gas atmosphere and absorbent quality, **Fuel**, Vol.84, pp. 1664–1673, 2005.

NÚCLEO DE ESTUDO E PESQUISA EM RESÍDUOS SÓLIDOS – NEPER. In: CASTRO, M. A. S.; CÓRDOBA, R.E.; SCHALCH, V. Org.. **Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos (Apostila)**, São Carlos, SP: SHS/EESC/USP, 2014.120 p.

OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, **L226**, 2000. Disponível em:
<<http://eur-lex.europa.eu/legal->

[content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000D0532&from=EN](#)>. Acesso em 20 novembro 2014.

PAGLIUSO, J.D., **Combustíveis e Combustão, Apostila**, EESC-USP, 1984.

PARTANEN, J., et al., Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part I: the effects of temperature, gas atmosphere and absorbent quality, **Fuel**, Vol.84, pp. 1664–1673, 2005a.

_____, Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part III: simultaneous absorption with SO₂, **Fuel**, Vol.84, pp. 1685–1694, 2005b.

PEDERSEN, A. J., et al, A Full-scale Study on the Partitioning of Trace Elements in Municipal Solid Waste Incinerations Effects of Firing Different Waste Types, **Energy & Fuels**, Vol.23, pp. 3475–3489, 2009.

PETTERSSON, A., NIKLASSON, F., MORADIAN, F., Reduced bed temperature in a commercial waste to energy boiler – Impact on ash and deposit formation, **Fuel Processing Technology**, Vol. 105, pp. 28-36, 2013.

PIAO, G. et al., Combustion test of refuse derived fuel in a fluidized bed, **Waste Management**, Vol. 20, pp. 443-447, 2000.

PICHTEL, J., **Waste Management Practices**, Boca Raton – EUA, CRC Taylor & Francis Group, 2005.

PINTO, F., et al., Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 2: Heavy metals, sulphur and halogen compounds abatement, **Fuel**, Vol. 87, pp. 1050–1062, 2008.

RICCO, E.Jr., **Lavador de Gás Tipo Venturi**, Ano V, Ed.25, 2007. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalhe&id=285&revista=n25>. Acesso em: 23 outubro 2014.

ROBINSON, ROHR, 1986, In: ROBINSON, W.D. et al, **The Solid Waste Handbook**, John Wiley & Sons, Inc., Nova Yorque, 1986. Cap.2.

SCALA F., CHIRONE R., SALATINO P., The influence of fine char particles burnout on bed agglomeration during the fluidized bed combustion of a biomass fuel, **Fuel Processing Technology**, Vol.84, pp. 229– 241, 2003.

SCHALCH, V. **Estratégias para a gestão e o gerenciamento de resíduos sólidos.** 2002.149p. Texto (Livre-Docência). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

SCHLOTTHAUER, D.J., Processed Refuse Fuel Types. In: ROBINSON, W.D. et al, **The Solid Waste Handbook**, John Wiley & Sons, Inc., Nova Yorque, 1986. Cap. 12.2, p. 398-400.

SINDICIC, D. R., **Efeitos da adição de 'O IND. 2' puro sobre as emissões poluentes produzidas na incineração industrial de resíduos perigosos.** 2002. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

STEAM its generation and use, 41 ed., Barberton, Ohio, Estados Unidos, Babcock & Wilcox Company, 2005.

STEENARI, B.M., LINDQVIST, O., High – Temperature Reactions of Straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite, *Biomass and Bioenergy*, Vol.14, no.1, pp. 67 – 76, 1998.

TARDOS, G., PFEFFER, R., Chemical reaction induced agglomeration and defluidization of fluidized beds, **Powder Technology**, Vol.85, pp. 29-35, 1995.

VAN WYLEN, G., SONNTAG, R., BORGNAKKE, C., **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**, 4ed., Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1995.

VENTEC AMBIENTAL EQUIPAMENTOS E INSTALAÇÕES LTDA, Manual Técnico de Instalação, Operação, Manutenção – Filtro de Mangas, 2010. Disponível em: <http://www.ventec.com.br/downloads/manuais_ventec/alt27-10-08/manual_filtro_de_mangas.pdf>. Acesso em 10 novembro 2014.

VESTERINEN, RAILI, MARTTI, Organic Emissions From Co-Combustion of RDF with Wood Chips and Milled Peat in a Bubbling Fluidized Bed Boiler, **Chemosphere**, Vol. 32, No. 4, pp. 681-689, 1996.

VIALLI, A. **Lei de resíduos abre caminho para tecnologias.** O Estado de S. Paulo. São Paulo. 02 mar. 2011. Caderno A, p.16.

WAN, H.-P., et al, Emissions during co-firing of RDF-5 with bituminous coal, paper sludge and waste tires in a commercial circulating fluidized bed co-generation boiler,

Fuel, Vol. 87, pp. 761–767, 2008.

WEY, M.Y., Influences of chlorine content on emission of HCl and organic compounds in waste incineration using fluidized beds, **Waste Management**, Vol.28, pp. 406–415, 2008.