

Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
GDEH

Formação de NH_3 , H_2S e HCl Durante a Co-Gasificação de
Carvão com C.D.R.

Mário Nuno Duarte Caetano Bento Dias

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para
obtenção do grau de Mestre em Bioenergia.

Orientadores: Professor J.F.Santos Oliveira
Professor Ibrahim Gulyurtlu

Lisboa
(2006)

Agradecimentos

À Doutora Isabel Cabrita, Directora do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI, pela disponibilização de meios e recursos que tornaram possível a realização da presente dissertação.

Ao Professor Santos Oliveira, meu orientador, pela amizade, pelos conselhos, apoio, bem como pelo seu acompanhamento do meu percurso enquanto aluno do Mestrado em Bioenergia.

Ao Professor Ibrahim Gulyurtlu pelo seu apoio constante, pela sua disponibilidade, pelos conselhos e pelo apoio científico prestado ao longo de todo o trabalho.

À Doutora Filomena Pinto pelo apoio e disponibilidade demonstrados ao longo da minha estadia no INETI enquanto bolseiro de Investigação.

À Doutora Helena Lopes, pela colaboração e esclarecimento de dúvidas ao longo de todo o trabalho.

À Eng^a Ana Teresa, pela ajuda crucial na interpretação dos resultados e pelo apoio demonstrado.

Ao Mestre Rui André, pelo apoio na interpretação dos resultados, pelo apoio informático e pela sua disponibilidade em me ajudar a perceber os resultados obtidos.

Ao Mestre Pedro Azevedo pela amizade, pela paciência e por todo o apoio prestado.

À Sr^a Maria José Fino, pela amizade e simpatia que tem demonstrado ao longo dos anos em que tenho estado no INETI.

A todos aqueles que me apoiaram e tornaram possível este trabalho pela sua amizade, em especial à Mestre Paula Teixeira, aos Eng^{os} Miguel Miranda, Valter Ferreira, Miguel Martins, Rui Pereira, à Eng^a Susana Gomes e ao Doutor Pedro Abelha.

À minha Família em especial à minha Mãe e ao meu Pai, pelo apoio, carinho, incentivo, dedicação, esforço e sacrifício demonstrados ao longo de toda a minha vida.

Resumo

Numa lógica de aprofundamento de conhecimentos relativos à co-gasificação de C.D.R. com carvão, em leito fluidizado, em termos da qualidade do gás e da presença de espécies de azoto, enxofre e cloro, é apresentada a presente dissertação.

Fizeram-se variar os principais parâmetros, referenciados na bibliografia, que influenciam não só a qualidade do gás como também a formação de NH_3 , H_2S e HCl , ou seja composição da mistura combustível, temperatura, RE (Razão de Equivalência) e a razão oxigénio/vapor e foi estudado o seu efeito na composição do gás e na concentração das referidas espécies.

Os melhores resultados foram obtidos para misturas com pouco, ou nenhum carvão (R100C0, R70C30), para uma gama de temperatura entre 800-850°C, de RE entre 0,0-0,2 e com caudais de vapor superiores aos de oxigénio.

Concluiu-se ainda, que as quantidades de resíduos sólidos urbanos produzidas em Portugal, poderiam e deveriam ser aplicadas em processos de valorização energética que contemplassem a gasificação, havendo a possibilidade de, manipulando as condições de operação maximizar a qualidade do gás e minimizar a concentração de NH_3 , H_2S e HCl . A utilização do gás produzido em sistemas de combustão para produção de energia eléctrica, não só teria benefícios energéticos, como também ambientais, devido à redução da emissão de gases ácidos e óxidos de enxofre e azoto.

Palavras Chave: Gasificação, C.D.R., H_2S , NH_3 , HCl

Abstract

In order to deepen the knowledge about coal and R.D.F co-gasification in fluidized bed gasifiers in terms of gas quality and to understand the behaviour of nitrogen, sulphur and chlorine in a reducing atmosphere this dissertation is presented.

The effect of operational parameters such as fuel composition, temperature, ER (Equivalence Ratio) and oxygen/steam ratio, which are, according to several authors, the most important parameters that have impact on gas quality and on the behaviour of sulphur, nitrogen and chlorine, was studied.

The best results were obtained for blends with little amounts of coal or, even, with no coal at all (R100C0, R70C30), for a temperature range between 800-850°C, an ER between 0,0-0,2 and for steam flow rates higher than the oxygen flow rates.

Another important conclusion is that the amounts of municipal solid wastes generated in Portugal, could and should be used in energetic valorisation processes that contemplate gasification, with the possibility of producing a gas of medium heating value with low concentration of NH_3 , H_2S and HCl , by manipulating the operational parameters. The use of a gas with these characteristics in burning systems for energy production would be advantageous energetically and environmentally, once it would lead to a reduction of sulphur and nitrogen oxides as well as the reduction of acid gases' emissions.

Key Words: Gasification, RDF, H_2S , NH_3 , HCl

Lista de Símbolos

[NH₃]-Concentração de NH₃, g/l

CH₂S-Concentração de H₂S, mg/l

K_h-Constante de Henry

N_I-Normalidade da solução padrão I₂, g-eq/l

N_T-Normalidade da solução padrão de Na₂S₂O₃ 0,01N, g-eq/l

P_{NH₃}-Pressão parcial de NH₃, 1 atm e 25°C

R-Constante dos gases perfeitos, J/K.mol

T-Temperatura, °C

V_{mstd}-Volume de amostra de gás nas condições padrão, l

V_{IT}-Volume da solução I₂ usada na titulação~25ml

V_{TT}-Volume de Na₂S₂O₃ 0,01 N usado na titulação, ml

Lista de Notações

ADN-Ácido DesoxirriboNucleico
A.S.T.M.-*American Society for Testing Materials*
ARN-Ácido Ribonucleico
C.C.G.I.-Ciclo combinado com gasificação integrada
C.D.R.-Combustíveis derivados de resíduos
C_nH_m-Conjunto de hidrocarbonetos como propano, propeno, etano, eteno, butano, buteno
D.E.E.C.A.-Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental
D.C.T.-Detector de ionização de chama
D.O.E.-*U.S Department of Energy*
D.I.C.-Detector de condutividade térmica
E.C.I.-Electroforese capilar iónica
E.E.-Energia eléctrica
E.P.A.-*Environmental Protection Agency*
E.U.A.-Estados Unidos da América
E.T.A.R.-Estação de tratamento de águas residuais
G.E.E.-Gases com efeito de estufa
L.C.C.-Laboratório de caracterização de combustíveis
L.C.I.-Laboratório de caracterização de inorgânicos
N.D.I.R.-*Non dispersive infrared*-infravermelho não dispersivo
P.C.-Poder calorífico
P.C.S.-Poder calorífico superior
ppmv-Partes por milhão (em volume)
PERSU-Plano estratégico dos resíduos sólidos urbanos
P.I.B.-Produto interno bruto
PNUD98-Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento.
R_xC_y-Mistura combustível com x% de C.D.R e y% de carvão puertollano
s.s.c.-Seco e sem cinza
RE-Razão de equivalência
R.S.U.-Resíduos sólidos urbanos
U.E.-União Europeia
U.V.-Ultra violeta

Índice de Matérias

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE SÍMBOLOS	V
LISTA DE NOTAÇÕES	VI
ÍNDICE DE MATÉRIAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
CAPÍTULO I	13
1.1-Preâmbulo	13
1.2-Consumos Energéticos.....	15
1.3-Problemática Ambiental.....	17
1.4-Resíduos Sólidos Urbanos	19
1.4.1-Destinos e Quantidades	19
1.4.2-Resíduos Sólidos Urbanos como Combustível (C.D.R.)	21
1.4.3-Características do C.D.R. como Combustível	22
1.5-Gasificação.....	24
1.5.1-Estado da Arte da Gasificação de C.D.R.	26
1.5.2-Gasificação e a Incineração-Comparação.....	29
1.5.2.1-Desempenho Ambiental da Gasificação e Incineração	31
1.5.2.2-Co-Gasificação com Carvão.....	35
1.6-Contaminação do gás de gasificação.....	36
1.6.1-Formação de Amoníaco	37
1.6.2-Formação de Sulfureto de Hidrogénio.....	43
1.6.3-Formação de Cloreto de Hidrogénio.....	48
1.7-Justificação do Tema	53
CAPÍTULO II	55
2-Parte Experimental	55
2.1-Descrição da Instalação de Gasificação.....	56
2.1.1-Sistema de Alimentação.....	56
2.1.2-Unidade de Produção de Vapor	57

2.1.3-Gasificador/Forno	58
2.1.4-Sistema de Limpeza do gás	60
2.1.5-Sistema de Recolha do Gás para Análise no Cromatógrafo	60
2.1.5.1-Medição de CO e CO ₂ <i>On-Line</i>	60
2.1.6-Cromatografia Gasosa.....	64
2.2- Amostragem de Gás para Quantificação de NH ₃ , H ₂ S e HCl	66
2.2.1-Amostragem e Quantificação de Sulfureto de Hidrogénio.....	66
2.2.2-Amostragem e Quantificação de Amoníaco	68
2.2.3-Amostragem e Quantificação de Cloreto de Hidrogénio	70
2.2.4-Electroforese Capilar	72
2.2.5-Quantificação de Azoto, Enxofre, Carbono e Cloro nos Sólidos	73
2.3-Combustível	75
2.3.1-Análises do Combustível	76
2.3.2-Carvão	77
2.4-Definição dos Ensaios.....	78
CAPÍTULO III.....	80
3-Apresentação e Discussão dos Resultados Experimentais.....	80
3.1-Repetibilidade dos resultados	80
3.2-Qualidade do Gás	84
3.2.1-Efeito do Combustível.....	84
3.2.2-Efeito da Temperatura	87
3.2.3-Efeito da Razão de Equivalência.....	90
3.2.4-Efeito do Vapor e Oxigénio.....	93
3.3-Formação de Amoníaco	97
3.3.1-Efeito do Combustível na Variação dos Teores de NH ₃	97
3.3.2-Efeito da Temperatura na Variação dos Teores de NH ₃	99
3.3.3-Efeito da RE na Variação dos Teores de NH ₃	102
3.3.4-Efeito do Vapor na Variação dos Teores de NH ₃	104
3.4-Formação de Sulfureto de Hidrogénio.....	107
3.4.1-Efeito do Combustível na Variação dos Teores de H ₂ S	107
3.4.2-Efeito da Temperatura na Variação dos Teores de H ₂ S	109
3.4.3-Efeito da RE na Variação dos Teores de H ₂ S	112
3.4.4-Efeito do Vapor na Variação dos Teores de H ₂ S	115
3.5-Formação de Cloreto de Hidrogénio.....	118
3.5.1-Efeito do Combustível na Variação dos Teores de HCl	118
3.5.2-Efeito da Temperatura na Variação dos Teores de HCl.....	121
3.5.3-Efeito da RE na Variação dos Teores de HCl	122
3.5.4-Efeito do Vapor na Variação dos Teores de HCl.....	123
CAPÍTULO IV	125
4.1-Considerações Finais.....	125
4.1.1-Qualidade do Gás.....	126
4.1.2-Amoníaco.....	127
4.1.3-Sulfureto de Hidrogénio	129
4.1.4-Cloreto de Hidrogénio	130
4.1.5-Síntese.....	131

4.2-Sugestões de Trabalho Futuro	132
BIBLIOGRAFIA	134
Anexo A1: Principais poluentes atmosféricos	144
Anexo A2: Impactos ambientais dos destinos finais de R.S.U.	145

Índice de Figuras

Figura 1.1-Importação de energia em 2002.....	15
Figura 1.2-Consumo de energia por sector de actividade-1999 [ERSE, 2001].	15
Figura 1.3-Consumo energético por sector de actividade em vários Países da U.E.-1999 [ERSE, 2001].	16
Figura 1.4-R.S.U. produzidos em Portugal-1999-2002 [I.Resíduos, 2005].....	19
Figura 1.5-Destinos finais de R.S.U. Portugal vs U.E [I.Resíduos, 2005].....	20
Figura 1.6-Composição física, típica, dos R.S.U. em Portugal 1996-2001 [I.Resíduos, 2005].....	21
Figura 1.7-Produtos da combustão de um gás de gasificação.	43
Figura 2.1-Fotografia da instalação de gasificação (Vista Geral).	55
Figura 2.2-Esquema do rector de gasificação.	59
Figura 2.3-Princípio de funcionamento do analisador CO/CO ₂	61
Figura 2.4- Esquema geral da instalação de gasificação	63
Figura 2.5-Cromatografia gasosa.	64
Figura 2.6-Montagem utilizada para captura do enxofre.	67
Figura 2.7-Montagem utilizada para captura do NH ₃	69
Figura 2.8-Montagem utilizada para captura de HCl.	71
Figura 2.9-Princípio de funcionamento da electroforese capilar.	72
Figura 3.1-Repetibilidade de resultados relativamente a CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄ e C _n H _m , com a mistura R50C50.	81
Figura 3.2-Repetibilidade de resultados relativamente a azoto, enxofre e cloro com a mistura R50C50.....	82
Figura 3.3-Efeito da percentagem de carvão na composição do gás.....	84
Figura 3.4-Efeito da adição de carvão nos parâmetros da gasificação.	86
Figura 3.5-Efeito da temperatura na composição do gás para a mistura R70C30.	87
Figura 3.6-Efeito da temperatura nos parâmetros da gasificação para a mistura R70C30.	89
Figura 3.7-Efeito da RE na composição do gás para a mistura R70C30.	91
Figura 3.8-Efeito da RE nos parâmetros da gasificação para a mistura R70C30.	93
Figura 3.9-Efeito da razão O ₂ /(vapor+O ₂) na composição do gás para a mistura R100C0.	94
Figura 3.10-Efeito da razão O ₂ /(vapor+O ₂) nos parâmetros da gasificação para a mistura R100C0.	96
Figura 3.11-Efeito da adição de carvão na concentração de NH ₃ no gás.	97
Figura 3.12-Distribuição do azoto entre a fase gasosa e a fase líquida.	98
Figura 3.13-Distribuição de azoto pelas várias fracções.	98
Figura 3.14-Efeito da temperatura na concentração de NH ₃ no gás.	99
Figura 3.15-Distribuição do azoto entre a fase gasosa e a fase líquida.	100
Figura 3.16-Distribuição de azoto pelas várias fracções.	101
Figura 3.17-Efeito da RE na concentração de NH ₃ no gás.....	102
Figura 3.18-Distribuição do azoto entre a fase gasosa e a fase líquida.	103
Figura 3.19-Distribuição de azoto pelas várias fracções.	104
Figura 3.20-Efeito do vapor. na concentração de NH ₃ no gás.....	105
Figura 3.21-Distribuição do azoto entre a fase gasosa e a fase líquida.	105
Figura 3.22-Distribuição de azoto pelas várias fracções.	106

Figura 3.23-Efeito da adição de carvão na concentração de H_2S no gás.....	107
Figura 3.24-Distribuição de enxofre entre a fase gasosa e a fase líquida.....	108
Figura 3.25-Distribuição de enxofre pelas várias fracções.....	108
Figura 3.26-Efeito da temperatura na concentração de H_2S no gás.....	109
Figura 3.27-Distribuição de enxofre entre a fase gasosa e a fase líquida.....	111
Figura 3.28-Distribuição de enxofre pelas várias fracções.....	111
Figura 3.29-Efeito da RE na concentração de H_2S no gás.....	112
Figura 3.30-Distribuição de enxofre entre a fase gasosa e a fase líquida.....	113
Figura 3.31-Distribuição de enxofre pelas várias fracções.....	114
Figura 3.32-Efeito do vapor. na concentração de H_2S no gás.....	115
Figura 3.33-Distribuição de enxofre entre a fase gasosa e a fase líquida.....	117
Figura 3.34-Distribuição de enxofre pelas várias fracções.....	117
Figura 3.35-Efeito da adição de carvão na concentração de HCl no gás.....	119
Figura 3.36-Distribuição de cloro entre a fase gasosa e a fase líquida.....	120
Figura 3.37-Efeito da temperatura na concentração de HCl no gás.....	121
Figura 3.38-Distribuição de cloro entre a fase gasosa e a fase líquida.....	122
Figura 3.39-Efeito da RE na concentração de HCl no gás.....	122
Figura 3.40-Distribuição de cloro entre a fase gasosa e a fase líquida.....	123
Figura 3.41-Efeito do vapor na concentração de HCl no gás.....	124
Figura 3.42-Distribuição de cloro entre a fase gasosa e a fase líquida.....	124

Índice de Quadros

Quadro 1.1-Classificação de C.D.R. segundo a A.S.T.M.	22
Quadro 1.2-Comparação entre C.D.R. normalizado e C.D.R. não normalizado [Niessen et al., 1996; Curujeira et al., 2005; Granatstein, 2003; Caputo et al., 2002].	23
Quadro 1.3-Efeito do agente de gasificação no P.C. do gás produzido [Franco, 2000].	26
Quadro 1.4-Estado da Arte da Gasificação de C.D.R. [Granatstein, 2003; Kwan, 2001; Wiltsee, G., 2000; Meijer, 2003; Hartmut, 2001; Stahl et al., 2004]	27
Quadro 1.5-Comparação de incineração e gasificação [Wetherold, 2000].	30
Quadro 1.6-Variação das emissões pela introdução de um gasificador [Meijer, 2003].	33
Quadro 1.7-Comparação das emissões de combustão e gasificação com os valores limite da Directiva Comunitária 2000/76/CE (Gás Seco, 11% O ₂) [Fichtner, 2004].	34
Quadro 2.1-Especificações da bomba ALLDOS Primus 208.	57
Quadro 2.2-Características da balança Kern 572-45.	58
Quadro 2.3-Características do medidor CO/CO ₂ Binos 100.	62
Quadro 2.4-Características do cromatografo.	65
Quadro 2.5-Métodos de quantificação de NH ₃ , HCl e H ₂ S nos gases.	66
Quadro 2.6-Especificações do eléctrodo de amoníaco.	70
Quadro 2.7-Métodos seguidos para a análise imediata e elemental do combustível.	76
Quadro 2.8-Characterização das várias fracções dos resíduos utilizadas.	76
Quadro 2.9-Characterização do C.D.R.	77
Quadro 2.10-Characterização do Carvão Puertollano.	77
Quadro 2.11-Lista de ensaios realizados.	79
Quadro 3.1-Repetibilidade dos resultados relativos à composição do gás.	80
Quadro 3.2-Repetibilidade dos resultados relativos à presença de NH ₃ , H ₂ S e HCl.	82
Quadro 3.3-Cloro no resíduo carbonoso.	120
Quadro A1-Principais poluentes atmosféricos [Lopes, 2005]	144
Quadro A2-Impactos Ambientais dos destinos finais de RSU [Strange, 2002]	145

Capítulo I

1.1-Preâmbulo

A instabilidade dos preços dos combustíveis fósseis, nomeadamente do petróleo, associada às cada vez mais visíveis alterações climáticas, têm despertado a comunidade internacional, na sua generalidade, para a necessidade de encontrar alternativas energéticas, às actualmente dominantes.

Paralelamente, o desenvolvimento sustentado tem sido nas últimas duas décadas alvo de discussão por parte dos governos mundiais, numa perspectiva de se atingirem níveis de desenvolvimento que, por um lado, assegurem melhores condições de vida e, por outro, não sejam sinónimos de degradação ambiental e de rupturas.

A U.E. (União Europeia) parece ter despertado para esta problemática e ter assumido a questão energética e ambiental como um dos principais desafios a vencer no menor curto espaço de tempo possível.

Factos como a) a assinatura do Protocolo de Quioto em 1999 no qual a U.E. se compromete em reduzir em 8%, no período 2008-2012, as suas emissões de gases com efeito de estufa (G.E.E.) relativamente a 1990; b) a publicação do “Livro Verde Para uma Estratégia de Segurança do Aproveitamento Energético” onde são estabelecidas metas que obrigam a que no contexto global da U.E. as energias renováveis representem, em 2010, 12% do total da energia produzida; c) a publicação do Livro Branco “Para uma Estratégia e um Plano de Acção Comunitários” onde se procuram traçar cenários de modo a que se possa ter uma noção precisa dos panoramas energético, ambiental e económico e de linhas de orientação que permitam definir modos de actuação; d) e a produção de legislação, parecem ser exemplos concretos de uma tentativa de inversão da situação actual (L. Branco, 1995, L.Verde, 2001).

Neste cenário, o aproveitamento de resíduos como matéria-prima ou como fonte energética parece ganhar um destaque importante. Segundo Strange, 2002, a Europa produz anualmente cerca de 230×10^6 t de R.S.U. (Resíduos Sólidos Urbanos), cuja utilização em sistemas de produção de energia permitiria satisfazer cerca de 5% das suas necessidades energéticas.

A incineração de resíduos com recuperação de energia tem sido o processo mais aceite e mais utilizado numa escala industrial e comercial (U.E.>90%), minimizando-se assim as quantidades enviadas para aterro e o consumo de combustíveis fósseis (Malkow, 2004).

Contudo a incineração ou co-incineração enfrentam desafios que eventualmente não poderão vencer, dos quais a baixa eficiência (13-24%), a emissão de CO₂, as cada vez mais apertadas restrições a nível de emissão de gases e partículas que implicam gastos adicionais em sistemas de limpeza, bem como a crescente oposição da opinião pública a estas tecnologias, são alguns exemplos (Malkow, 2004).

A gasificação surge, então, como uma possível alternativa ou complemento, através da qual é produzido um gás mais versátil, sendo a produção de gases com efeito de estufa mais reduzida, os custos de limpeza e tratamento dos gases minimizados e a eficiência maximizada.

No entanto, a elevada produção de alcatrões, os ainda elevados custos de operação e o facto de ainda não ser uma tecnologia completamente testada à escala industrial, apresentam-se como os principais entraves a uma generalização da gasificação.

No contexto dos resíduos e da sua valorização (energética), a gasificação poderá contudo ocupar um papel de destaque em sistemas integrados de valorização, uma vez que será mais uma alternativa à solução aterro e para onde deverão ser encaminhados aqueles materiais, que, por motivos de ordem técnica, económica, política ou outra, não poderão ter actualmente outro destino que não a valorização energética.

1.2-Consumos Energéticos

De acordo com a *Estratégia Nacional para o Desenvolvimento Sustentável 2005-2015* (ENDS, 2002), Portugal tem apresentado uma elevada intensidade energética da economia. Mesmo com o abrandamento relativo do consumo de energia primária por unidade do P.I.B. continuou a registar-se um aumento do consumo global de energia, nomeadamente energia eléctrica.

Em 2001 o País importou 84% da energia que consumiu (ENDS, 2002), o que se traduziu num gasto de recursos financeiros com impacte negativo na balança comercial e numa ameaça estratégica, uma vez que nestas circunstâncias Portugal está à “mercê” de vontades políticas e estratégicas que lhe são alheias.

No ano de 2002 foram importadas $17,5 \times 10^6$ t de hulha, antracite, petróleo e gás natural, representando um gasto de $2,4 \times 10^9$ €. Em termos percentuais a maior parcela pertence ao gás natural e petróleo, (cerca de 67%), seguida da hulha, (cerca de 32%) e antracite (1,2%).

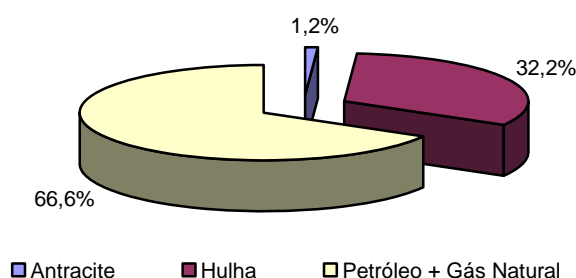


Figura 1.1-Importação de energia em 2002.

O sector da indústria era, em 1999, o maior consumidor de energia, 42,1%, seguido do sector dos transportes, 34,3% (ERSE, 2001).

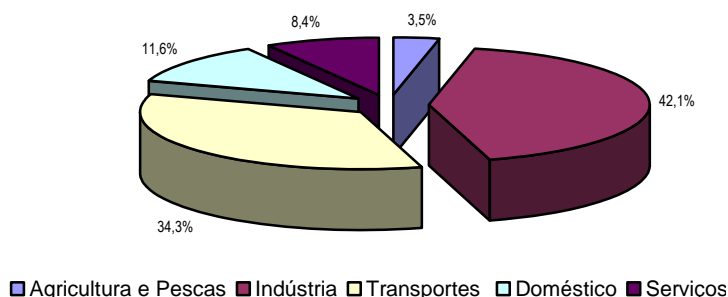


Figura 1.2-Consumo de energia por sector de actividade-1999 [ERSE, 2001].

A dependência energética relativamente aos combustíveis fósseis não é uma característica exclusiva de Portugal. A U.E. (15) no seu conjunto é responsável pelo consumo de 14% a 15% de energia, apesar de representar apenas 6% da população mundial. Este consumo representa 19% de todo o petróleo consumido no mundo, 16% do gás natural, 10% de carvão e 35% do urânio (L. Verde, 2001).

Actualmente e segundo o Livro Branco da Comissão Europeia (L. Branco, 1995), a União depende das importações, no seu conjunto, para satisfazer 50% das suas necessidades energéticas (os E.U.A. importam cerca de 24% da energia que consomem e o Japão 80%), representando um gasto de 240×10^9 €, ou seja 6% do total de importações e 1,2% do P.I.B. (Produto Interno Bruto) da U.E..

No que diz respeito ao consumo de energia primária por sector de actividade na U.E. (15) não existem diferenças significativas entre os vários sectores. No entanto os que apresentam maior dependência energética são o doméstico e o terciário consumindo 30% de toda a energia primária, o sector dos transportes que consome 24% e por último o sector industrial representa 21% (Galp Energia, 2004).

Comparando os consumos energéticos por sector de actividade, entre Portugal e a U.E. (15), no ano de 1999, verifica-se que o consumo Nacional é sensivelmente diferente do conjunto da U.E., fundamentalmente devido aos sectores domésticos e da indústria. Como se pode constatar pela análise da Figura 1.3, Portugal é o País onde o consumo de energia pelo sector doméstico tem menor peso (12%), e onde o consumo por parte do sector da indústria, construção e agricultura é mais significativo (46%) (ERSE, 2001).

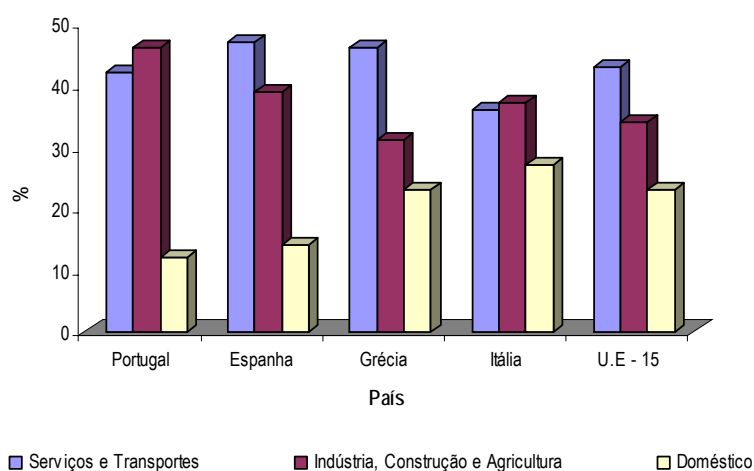


Figura 1.3-Consumo energético por sector de actividade em vários Países da U.E.-1999 [ERSE, 2001].

1.3-Problemática Ambiental

Desde 1861, tem-se observado a um aumento significativo da temperatura média do planeta ($\sim 0,6^{\circ}\text{C}$). Ao longo do século XX o nível médio dos mares subiu cerca de 10 a 20 cm e paralelamente, verificou-se que a década de 90 foi a mais quente do milénio passado (desde que há registos-1861), tendo como implicação directa o degelo das zonas polares (PNAC, 2002).

Prevê-se um aumento da temperatura média do planeta de $1,4$ a $5,8^{\circ}\text{C}$ no período de 1990-2100, o aumento dos níveis médios globais dos oceanos entre 0,09 e 0,88m para o mesmo período de tempo, uma diminuição da cobertura de neve e da extensão do mar gelado, bem como um aumento da frequência e intensidade de fenómenos climáticos extremos, como redução da amplitude térmica diária, episódios de chuva intensa e aumento dos períodos de seca (PNAC, 2002).

Estes factos implicarão, directa ou indirectamente, alterações em diversos sistemas físicos, aumento da frequência das ocorrências de inundações e secas, aumento dos riscos de extinção de algumas espécies, aumento da vulnerabilidade das infra-estruturas e sistemas produtivos, aumento dos riscos de conflitos sociais e migrações de populações, entre outros (PNAC, 2002).

Na origem destes fenómenos estão, fundamentalmente, as emissões gasosas resultantes de processos de combustão de combustíveis fósseis.

Foram considerados no Protocolo de Quioto como gases com efeito de estufa o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), os hidrofluorcarbonetos (HFC), os perfluorcarbonetos (PFC) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6).

Além dos gases referidos, há que considerar ainda gases como óxidos de azoto (NO_x), de enxofre (SO_x), hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono (CO), que, embora não sejam considerados gases com efeito de estufa, influenciam os ciclos bio-geoquímicos com consequências no efeito de estufa.

Cerca de 3/4 do dióxido de carbono emitido para a atmosfera anualmente têm origem na combustão de combustíveis fósseis. Este gás contribui cerca de 60% para o aquecimento global, enquanto o metano, cuja concentração na atmosfera aumentou 150% desde 1750, contribui em cerca de 1/5 para o efeito de estufa (Global Warming, 2003).

No que diz respeito aos seis gases com efeito de estufa mencionados anteriormente, em termos da União Europeia, registou-se um decréscimo de 4%, tendo o CO₂ diminuído apenas 1,5% (segundo dados do último inventário de emissões de G.E.E. da Agência Europeia de Ambiente).

Embora esta evolução não seja uniforme em toda a União, em 1998 eram produzidos na Europa por habitante 11Mg de gases com efeito de estufa, cerca de metade dos E.U.A. (24,5Mg/hab.) (PNAC, 2002).

1.4-Resíduos Sólidos Urbanos

Considerando, globalmente, Portugal e tendo em atenção que em 2002 foram produzidas mais de $4,6 \times 10^6$ t destes materiais (que representam um potencial de $5,98 \times 10^7$ MJ¹), que mesmo assim cerca de 71% destes resíduos ($4,25 \times 10^7$ MJ) não tiveram qualquer tipo de utilização tendo sido enviados para aterro, conclui-se que, sem prejuízo para as práticas de reciclagem e reutilização, a valorização energética é uma opção válida e necessária no panorama energético, económico e até de gestão de resíduos em Portugal, em especial se lhe forem associadas tecnologias eficientes.

1.4.1-Destinos e Quantidades

Segundo a *Quercus*, a produção de R.S.U. era, em 1998, desconhecida, existindo apenas dados calculados recorrendo à evolução das capitações previstas no PERSU (Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos), ou calculados com base em outras capitações, nomeadamente EUROSTAT e PNUD98 (Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento). Estas estimativas variavam significativamente, entre $2,9 \times 10^6$ t/ano (EUROSTAT) e $3,7 \times 10^6$ t/ano (PERSU).

Actualmente o cenário é diferente, existindo quantificações mais fidedignas. Assim, e tendo por base informação disponibilizada pelo Instituto de Resíduos (I. Resíduos, 2005), apresenta-se seguidamente a Figura 1.4, na qual estão representadas as quantidades de R.S.U. produzidas em Portugal no período de 1999 a 2002.

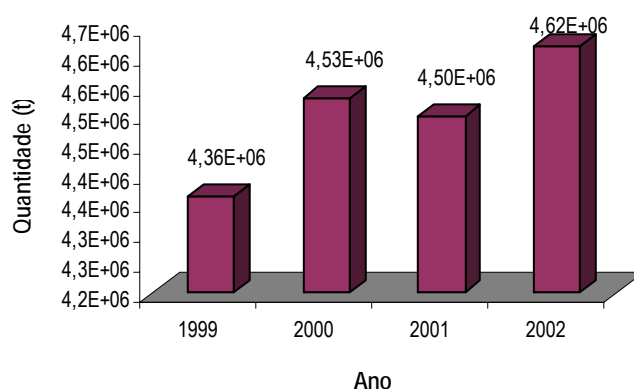


Figura 1.4-R.S.U. produzidos em Portugal-1999-2002 [I. Resíduos, 2005].

No ano 2000 cada cidadão Europeu gerava entre 400 e 450kg/ano de R.S.U. (Strange, 2002). Considerando que a população em Portugal era de 10×10^6 de habitantes, verifica-se que para esse

¹ Considerou-se um P.C. dos R.S.U. de 13 MJ/t, segundo Smoot *et al.*, 1985

ano a produção nacional seria de 453kg/habitante/ano e em 2002 de 462kg/habitante/ano, ou seja, o cenário nacional não é diferente do cenário dos restantes países Europeus.

Em Portugal, à semelhança dos restantes parceiros comunitários, a deposição em aterro tem sido o destino primordial atribuído aos R.S.U., verificando-se que, em 2002, 71% dos R.S.U. gerados seguiam este caminho (I. Resíduos, 2005).

Apresenta-se de seguida a Figura 1.5 onde é possível comparar os destinos finais dos R.S.U. em Portugal e na U.E. (15) (I. Resíduos, 2005).

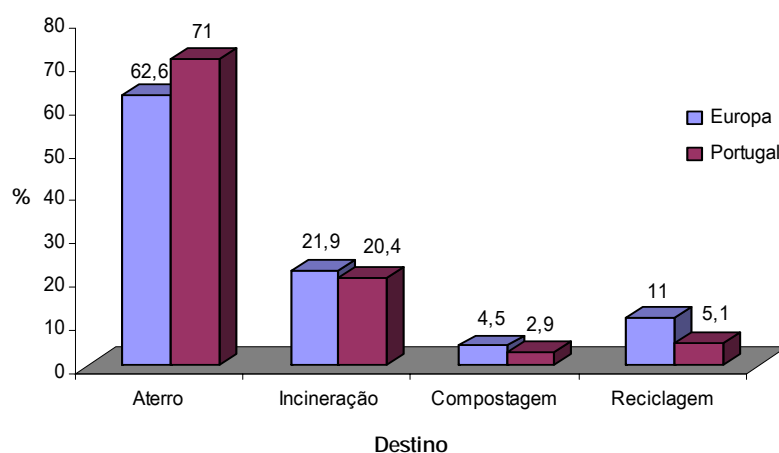


Figura 1.5-Destinos finais de R.S.U. Portugal vs U.E. [I. Resíduos, 2005].

Muito embora a composição dos R.S.U. varie significativamente de região para região (devido à densidade populacional, nível económico, sistemas de recolha, etc), é possível fazer uma caracterização física global dos R.S.U. produzidos em Portugal.

A maior fracção diz respeito a materiais fermentáveis (26,5%), papel e cartão (24,4%) e plásticos (11%), que no total perfazem cerca de 62% dos R.S.U gerados em Portugal (I. Resíduos, 2005).

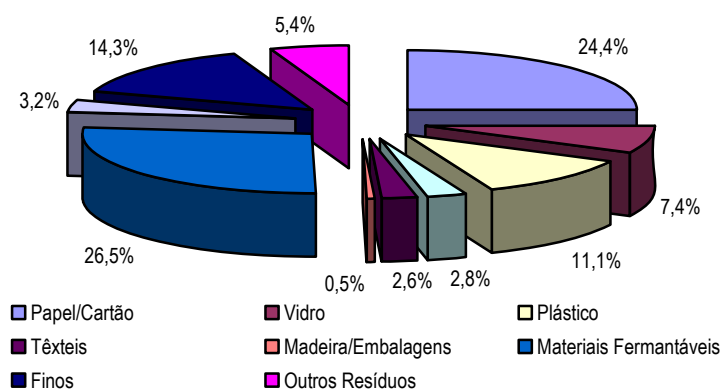


Figura 1.6-Composição física, típica, dos R.S.U. em Portugal 1996-2001 [I. Resíduos, 2005].

1.4.2-Resíduos Sólidos Urbanos como Combustível (C.D.R.)

Os resíduos sólidos urbanos representam um recurso energético, que pode ser processado num combustível de mais elevado poder calorífico com menor teor em substâncias perigosas e que pode ser utilizado como combustível comercial na maioria das unidades de produção de energia.

Este combustível é conhecido como C.D.R. (Combustíveis Derivados dos Resíduos) e tem sido usado na América do Norte e Europa ao longo dos últimos 20 anos, surgindo recentemente como algo bastante promissor no Japão (Leavans *et al.*, 2003).

Não existe uma definição legal para C.D.R. (Leavans *et al.*, 2003), (*Refuse Derived Fuel*-em língua Inglesa), sendo interpretado de modos diferentes nos vários Países da U.E.. No entanto, geralmente, o termo está associado a uma fracção de elevado poder calorífico obtida a partir da separação dos resíduos sólidos urbanos, resíduos comerciais ou resíduos industriais.

De acordo com o tipo de processamento a que os R.S.U. são sujeitos, é possível distinguir sete tipos de C.D.R., segundo a *American Society for Testing and Materials* (A.S.T.M.).

Quadro 1.1-Classificação de C.D.R. segundo a A.S.T.M.

Tipos	Características
C.D.R.1	R.S.U. usados como combustível sem um volume desproporcionado
C.D.R.2	R.S.U. processados até um tamanho grosseiro de partícula (com ou sem material ferroso)
C.D.R.3	Combustível proveniente de R.S.U., em que os R.S.U. são destroçados e processados para remoção de metal, vidro e outros inorgânicos, com um tamanho de partícula tal, que 95% passa por um peneiro de 2" (Conhecido como C.D.R. <i>FLUFF</i>)
C.D.R.4	Fracção combustível dos R.S.U. processados até à forma de pó (Conhecido como C.D.R. pó ou p-C.D.R.)
C.D.R.5	Fracção combustível dos R.S.U., densificada sob a forma de <i>pellets, briquettes, cubettes</i> (600 kg/m ³) (conhecido como C.D.R. densificado ou d-C.D.R.)
C.D.R.6	C.D.R. líquido
C.D.R.7	C.D.R. gasoso

1.4.3-Características do C.D.R. como Combustível

A produção de C.D.R. é justificada pelo facto de assim ser possível conferir aos resíduos, uma maior uniformidade em termos de tamanho, maior facilidade de manuseamento e transporte, uma maior densidade, um maior poder calorífico e menores teores em cinzas e humidade (Larsona *et al.*, 1996), melhorando-se assim as suas características enquanto combustível, o seu desempenho energético e ambiental, ao mesmo tempo que se promove a reciclagem (muito embora este ponto seja ainda muito discutido).

De facto, um dos motivos que encorajam a produção de C.D.R. a partir de R.S.U. é a possibilidade de aumentar o poder calorífico que, de acordo com Smoot *et al.*, 1985, é em média (sem qualquer tipo de pré-tratamento) de 13MJ/kg, ou seja, cerca de metade de um carvão betuminoso, (o teor de humidade é de 20%(m/m)).

Muito embora os C.D.R. sejam encarados em termos legislativos como resíduos, uma vez que não há uma normalização dos C.D.R., em termos Europeus, existem, no entanto, já exemplos de Países onde foram definidas algumas normas de qualidade relativamente aos C.D.R., tais como por exemplo a Itália (apenas 4% dos C.D.R. produzidos de acordo com as regulamentações) (Caputo *et al.*, 2002).

Apresenta-se de seguida o Quadro 1.2 onde é feita a comparação entre as características de um C.D.R. normalizado em Itália e de um C.D.R. (densificado) tipicamente utilizado, não normalizado, (Niessen *et al.*, 1996; Curujeira *et al.*, 2005; Granatstein, 2003; Caputo *et al.*, 2002) .

Quadro 1.2-Comparação entre C.D.R. normalizado e C.D.R. não normalizado [Niessen *et al.*, 1996; Curujeira *et al.*, 2005; Granatstein, 2003; Caputo *et al.*, 2002].

	Características Típicas de C.D.R.(<i>pellet</i>) como Combustível para Gasificação ^(a)	Características de C.D.R. Normalizado em Itália
Diâmetro (mm)	10-15	-
Comprimento (mm)	50-150	-
Densidade (kg/m ³)	500-700	-
P. C. (MJ/kg)	16-18	15 ^(*)
Humidade (%m/m)	6-10 (28 não densificado)	25 ^{(1) (**)}
Cinzas	12	20
Matéria Volátil (%m/m)	71,1	-
Carbono Fixo (%m/m)	11,4	-
S (%m/m)	0,5	0,6
Cl (%m/m)	0,5-0,6	0,9
Pb Volátil (mg/kg)	110-1500	200 ⁽¹⁾
Cr (mg/kg)	20-100	100 ⁽¹⁾
Cu (mg/kg)	80-900	300 ⁽¹⁾
Mn (mg/kg)	50-240	400 ⁽¹⁾
Ni (mg/kg)	9-90	40 ⁽¹⁾
As (mg/kg)	<1	9 ⁽¹⁾
Hg + Cd (mg/kg)	2-22 Cd e 1-2 Hg	7 ⁽¹⁾

⁽¹⁾-Base Seca, ^(*)-Teor mínimo,^(**)-Teor máximo

1.5-Gasificação

A história da gasificação remonta ao Séc. XVII. Desde a concepção da ideia, a gasificação passou por uma série de passos de desenvolvimento. O primeiro gasificador comercial foi construído em França em 1840 e até ao fim da II Guerra Mundial a gasificação adquiriu uma grande importância, em especial na Alemanha, devido à escassez de gasolina durante a Guerra (1939-1945) (Turare, C., 1997).

Esta tecnologia foi esquecida praticamente até aos anos 70, sob o pretexto da preservação da floresta, tendo sido, após este período, re-descoberta tendo vindo a ganhar uma importância cada vez maior.

A gasificação pode ser definida como um processo de conversão termoquímica, através do qual se transforma um combustível (carvão, biomassa, resíduos, etc), num produto gasoso, por acção da temperatura e na presença de quantidades subestequiométricas de agentes oxidantes, constituído fundamentalmente por CO, CO₂, H₂, CH₄ e hidrocarbonetos mais pesados (C_nH_m) e que poderá ser utilizado como combustível ou como gás de síntese.

A E.P.A. (*Environmental Protection Agency*) define a gasificação como um processo em que há conversão de um material rico em carbono num gás de síntese, através de um processo que envolve oxidação parcial do combustível numa atmosfera redutora, na presença de vapor e a temperaturas suficientemente altas, onde a matéria inorgânica do combustível é convertida num sólido vitrificado e os halogéneos são convertidos em ácidos (EPA, 2003).

As características do gás produzido, em termos de poder calorífico, de teor em alcatrões e mesmo da presença ou não de espécies químicas de enxofre, de cloro e azoto, estão intimamente relacionadas com o tipo de combustível que é sujeito à gasificação, com o tipo de reactor ou tecnologia, com as condições de operação (nomeadamente a temperatura do processo) e com o tipo de agente oxidante utilizado.

Usualmente são considerados três tipos de agentes de gasificação ou de oxidação: ar, oxigénio e vapor, sendo ainda possível considerar misturas destes.

A utilização de ar como agente de oxidação tem vantagens óbvias a nível económico, sendo bastante utilizado em unidades pequenas (≤ 50 MW). No entanto é produzido um gás de baixo poder calorífico

(cerca de 10-15% do Poder Calorífico do gás natural) (Franco, 2000), fundamentalmente devido à presença de azoto (78,0%v/v) que, sendo, um inerte tem um efeito diluidor.

O azoto necessita de calor sensível para atingir a temperatura de reacção de gasificação (Prins *et al.*, 2003), aumentando o número de moléculas de oxigénio necessárias às reacções de gasificação. Deste modo reduz-se a razão de energia química/calor sensível no gás permitindo o aumento do volume de gás, o que implica que o sistema de limpeza de gás para uma unidade de ar e a pressão atmosférica seja, muitas vezes, maior do que o próprio gasificador (Hotchkiss *et al.*, 2002).

A utilização de oxigénio puro em detrimento do ar, é outra alternativa. Não acarreta os problemas de diluição e por isso não implica grandes unidades de tratamento de gás nem de diminuição do P.C. (Poder Calorífico), minimiza a formação de compostos de azoto, acelera a destruição de alcatrões e evita formação de espécies a partir de compostos fenólicos (Klein, 2002). No entanto tem desvantagens económicas, devido aos custos de produção de O₂ (o consumo de energia auxiliar é inferior a 8% numa unidade ar enquanto numa unidade a oxigénio é de 15%) (IEA, 2005).

Outra vantagem associada à utilização de oxigénio puro é o facto das reacções de oxidação que ocorrem no gasificador serem suficientes para fornecer calor ao sistema, pelo menos em teoria, não havendo necessidade de fornecimentos externos-Gasificação Autotérmica (Hartmut, 2001).

A utilização de vapor, conduz à produção de um gás de médio poder calorífico (15-20MJ/Nm³) tendo geralmente maiores teores de H₂, não “estimula” a formação de compostos de azoto (tal como na situação em que se utiliza oxigénio puro) e a sua utilização é desejável quando se pretende “melhorar” cataliticamente o gás (Aznar *et al.*, 1997).

Se for considerado, como referência, o poder calorífico do gás natural, 35MJ/Nm³, conclui-se que o gás produzido por um processo de gasificação é de baixo ou médio poder calorífico, dependendo em grande medida do agente de gasificação.

Apresenta-se de seguida o Quadro 1.3 onde se pode constatar a relação existente entre o agente de gasificação e o P.C. do gás produzido.

Quadro 1.3-Efeito do agente de gasificação no P.C. do gás produzido [Franco, 2000].

Processo	Agente de Gasificação	Poder Calorífico (MJ/Nm ³)
Gasificação Directa	Ar	4–7
Gasificação Directa com Oxigénio	Oxigénio	10–12
Gasificação Indirecta	Vapor de Água	15–20

O teor de H₂ e CO, influenciado pela temperatura do processo e pela quantidade de ar (O₂) injectada, bem como a razão H₂/CO influenciado pelo oxigénio total, são as duas medidas mais importantes a considerar no gás de gasificação quando se pretende a sua utilização na indústria. Um gás com H₂+CO>80% tem um elevado poder redutor, enquanto uma razão de H₂/CO>1,7 indica que o gás é aplicável na síntese química (De Filippis *et al.*, 2004).

1.5.1-Estado da Arte da Gasificação de C.D.R.

Um estudo conduzido pelo *U.S. Department of Energy* identificou, em 1999, 160 unidades de gasificação à escala comercial em funcionamento, em fase de construção ou em fase de projecto, em termos mundiais, cuja capacidade operacional será equivalente à produção de 770×10³ barris de petróleo por dia (EPIC, 2003).

Embora a gasificação de C.D.R. ainda não seja uma prática comum, existem mundialmente, algumas aplicações comerciais e alguns projectos piloto nesta área, que de algum modo contribuem para os números apresentados no parágrafo anterior. Com base nalguns estudos apresenta-se de seguida o Quadro 1.4 com as instalações ou unidades mais significativas da gasificação de C.D.R. e de co-gasificação de resíduos com outros combustíveis como por exemplo carvão (Granatstein, 2003; Kwan, 2001; Wiltsee, 2000; Meijer, 2003; Hartmut, 2001; Stahl *et al.*, 2004).

Quadro 1.4-Estado da Arte da Gasificação de C.D.R. [Granatstein, 2003; Kwan, 2001; Wiltsee, G., 2000; Meijer, 2003; Hartmut, 2001; Stahl et al., 2004]

Localização	Proprietário	Tecnologia	Âmbito	Potência (MWt)	Status	Combustível	Dados Técnicos
Greve, Chianti, Itália	Servizi Ambientali Area Fiorentina (SAFI)	2 Leito Fluidizado Circulante, Termiska Processer AB	Produção de gás usado para produção de E.E. e para queima em forno de uma cimenteira – Comercial	15 × 2	Operacional desde 1993	100 t/dia de C.D.R.	Temp.:850°C Pressão: > Atm Leito: Areia/Dolomite Agente Gasif.: Ar
Lahti, Finlândia	Lahden Lampovoima Oy's Kymijarv	Leito Fluidizado Circulante, Foster Wheeler	Produção de gás de baixo P.C. (1,6-2,4 MJ/Nm ³) para co-combustão com carvão pulverizado, para produção de calor e E.E. - Comercial	45	Operacional desde 1998	Madeira (30-60% m/m), cartão (10-30% m/m), papel (20-40% m/m) e plástico (5-15% m/m)	Temp.:850°C Eficiência :98% Pressão: Atm. Agente Gasif.: Ar
Montreal, Canadá	Universidade Sherbrooke	Leito Fluidizado Borbulhante, Processo Biosyn	Demonstração da tecnologia de gasificação para produção de gás de baixo P.C. – Unidade piloto I&D	-	-	50 kg/h C.D.R. (entre outros)	Eficiência :70-80% Pressão: Até 1,6MPa Leito:Silica/Alumina Agente Gasif.: Ar
Hämeenlinna, Finlândia	VTT Bioneer	Gasificador Contra Corrente, Processo Bioneer	Demonstração da tecnologia de gasificação, - Unidade piloto I&D	1,5	-	C.D.R. (entre outros)	Agente Gasif.: Ar/Vapor
Varkaus, Finlândia	Corenso United, Ltd	Leito Fluidizado Borbulhante Foster Wheeler	Recuperação de alumínio e queima do gás para produzir 165GWh/ano de energia - Comercial	40	Operacional desde 2000	Misturas de carvão, plástico, madeira, resíduos	Pressão: Atm. Leito: Areia Agente Gasif.: Ar
Spreetal Saxónia Alemanha	SVZ Schwarze Pumpe,	8 Gasificadores Leito fixo, Lurgi	Para produção de electricidade em ciclo combinado (35 MWe) e metanol	130	C.D.R. desde 1995-2004 (À procura de investidores)	Derivados de resíduos com carvão, 25%C.D.R. densificado, total-(30t/h)	Temp.:1300-1600°C Pressão: 25bar Agente Gasif.: O ₂ /vapor
Aalen, Alemanha		PKA, que utiliza um gasificador e um reactor de pirólise	Produção de gás para uma turbina a gás para produção de E.E.– Unidade Piloto	-	Operacional desde 1999	Gasificador processa 24 000t/ano de R.S.U.	Temp.:1400-1500°C Agente Gasif: O ₂

Quadro 1.4-Estado da Arte da Gasificação de C.D.R (Continuação)

Localização	Proprietário	Tecnologia	Âmbito	Potência (MWt)	Status	Combustível	Dados Técnicos
Rüdersdorf, Alemanha	-	Leito Fluidizado Circulante, Lurgi	Produção de gás a ser usado em forno de cimenteira - Comercial	100	Operacional	Madeira, C.D.R., lenhite, resíduos de plástico	-
Värnamo, Suécia	SydKraft	Leito Fluidizado circulante Foster Wheeler	Produção de gás com 5,3 – 6,3 MJ/NM ³ para produção de E.E (6MWe) para a rede e produção de calor(9MWt) para aquecimento Municipal -Demonstração	18	Inoperacional desde 2000	Resíduos florestais, C.D.R., culturas energéticas	Temp.:950-1000°C Pressão: 2 MPa Agente Gasif: Ar
Geertruidenberg, Holanda	Projecto Amer – Unidade EPZ, Amer9	Leito Fluidizado Circulante Atmosférico, Lurgi	Projecto implementado numa unidade de queima de carvão onde o gás produzido no gasificador é um co- combustível, para redução de 70 000 t de carvão. Produção de EE. 29 MWe - Comercial	80	Em operação, (< 100%)	Madeira (construção e demolição). Planeada a introdução de uma 2ª linha que funciona com C.D.R.	Temp.: 800-950°C Pressão: Atm Leito: Areia (Dolomite ou Calcário) Agente Gasif: Ar
Berrenrath - Alemanha	Rheinbraun	Processo Winkler a alta temperatura	Produção de metanol noutra unidade, Geração de energia eléctrica - Demonstração	-	-	R.S.U. e lenhite, testes com C.D.R., lamas	Temp :800-1000°C Pressão: 10 bar Agente Gasif: O ₂ /Vapor

1.5.2-Gasificação e a Incineração-Comparação

Duas utilizações têm sido atribuídas aos gases quentes resultantes da combustão de um modo geral, a produção de energia eléctrica em ciclos de vapor ou ciclos combinados, na qual a eficiência ronda os 20-30% (ciclo vapor) e cerca de 40% (ciclo combinado) e/ou aquecimento municipal, especialmente nos países do Norte da Europa (Malkow, 2004).

Comparativamente a centrais de combustão tradicionais, as unidades de incineração de R.S.U. apresentam eficiências energéticas ainda mais baixas (13-24%), devido à necessidade de produção de vapor a mais baixas temperaturas de modo a prevenir o entupimento das tubagens e a corrosão da caldeira (Malkow, 2004).

A gasificação de C.D.R. partilha com a incineração um conjunto de problemas designadamente ao nível de poluição da água, destino das cinzas e outros sub-produtos, para além de questões relacionadas com as grandes quantidades de água para arrefecimento, a saúde e segurança (operários e populações), os impactes de odor e, segundo alguns autores, desincentivos para a redução da produção de resíduos (Blue Ridge, 2002). No entanto, existe um conjunto de características específicas da gasificação que a tornam potencialmente mais atractiva quando comparada com a incineração.

Encarando esta questão de uma forma pragmática, pode começar por se afirmar que a gasificação é mais eficiente do que a incineração, uma vez que as perdas de energia útil são mais reduzidas: redução de perdas de 14-16% para perdas 5-7% (Stiegel *et al.*, 2001; Prins *et al.*, 2003).

Outro aspecto de grande importância é o facto do gás produzido pela gasificação ser muito mais versátil e ter um conjunto de aplicações muito mais vasto. Enquanto o gás produzido na incineração apenas funciona como transportador de energia térmica, não podendo por isso ser transportado a longas distâncias, o gás de gasificação, embora podendo também ser utilizado como transportador de energia térmica, possui determinadas características, nomeadamente composição e P.C., que o tornam num gás combustível que pode ser transportado a longas distâncias.

Para além da possibilidade de ser utilizado como combustível, o gás de gasificação pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria química na produção de produtos de valor acrescentado como o

metanol pela síntese de Fischer–Tropsch, como fonte de hidrogénio ou como agente redutor na indústria do aço, etc (Bez *et al.*, 2001, Seifert *et al.*, 1998).

A facilidade de adaptação da gasificação a outras tecnologias como a combustão, para melhorar a eficiência e o desempenho ambiental (redução das emissões de CO₂-Siegel *et al.*, 2001), é outro aspecto bastante interessante e de grande importância. Um estudo conduzido por Assefa *et al.*, 2005 no qual se comparam vários cenários de valorização de resíduos, concluiu que a gasificação, seguida de combustão catalítica, é o processo que oferece melhores resultados quer em termos de eficiência quer em termos ambientais.

Shinada *et al.*, 2002 afirmam que ciclos combinados com gasificação integrada (C.C.G.I.) são a tecnologia chave para o Sec XXI, uma vez que oferecem elevadas eficiências (>50%) e bons desempenhos ambientais e que, mesmo implementando melhorias nas centrais térmicas convencionais, não será possível ultrapassar certas limitações técnicas impostas, por exemplo, pelo material de construção dos reactores (limites de resistência do metal). Por contraponto, as centrais C.C.G.I. têm um excelente potencial para aumentarem a sua eficiência térmica através do aumento da temperatura de combustão das turbinas.

De seguida apresenta-se o Quadro 1.5 onde se faz uma comparação, genérica, entre a gasificação e a incineração (Wetherold, 2000).

Quadro 1.5-Comparação de incineração e gasificação [Wetherold, 2000].

Subsistema	Incineração	Gasificação
Incineração vs Gasificação	Desenhada para conversão máxima do combustível em CO ₂ e H ₂ O	Desenhada para conversão máxima do combustível em CO e H ₂
	Grandes excessos de ar (O ₂)	Quantidades limitadas de oxigénio
	Atmosfera altamente oxidante	Atmosfera redutora
	Opera a temperatura abaixo do ponto de fusão das cinzas. O material mineral é convertido em cinzas de fundo e cinzas volantes	Opera a temperatura acima do ponto de fusão das cinzas. O material mineral é vitrificado e transformado em partículas finas
Limpeza de gás	Limpeza à pressão atmosférica	Limpeza a pressão elevada
	O gás tratado é emitido para a atmosfera	O gás tratado é usado para a produção de produtos químicos ou electricidade (com subsequente descarga para a atmosfera)
	O enxofre é convertido em óxidos e descarregado com o gás	Recuperação de espécies de enxofre sob a forma de enxofre elementar de elevada pureza ou H ₂ SO ₄
Resíduo e cinzas	Cinza de fundo e cinzas volantes são tratadas e depositadas como resíduo	A escória não é leixivável, não é perigosa e pode ter aplicações várias. O material fino pode ser recirculado para o gasificador ou processado para recuperação de metais

1.5.2.1-Desempenho Ambiental da Gasificação e Incineração

Na base da superioridade da gasificação em termos de eficiência e de desempenho ambiental, está o facto da sua atmosfera ser redutora por oposição ao facto da atmosfera da incineração ser oxidante.

As reacções em atmosfera redutora eliminam ou reduzem a produção de produtos oxidados, tais como dibenzenodioxinas, dibenzenofuranos, CO_2 , NO_x , SO_x , óxidos de metais pesados e cinzas volantes (que estão associados à incineração) (Medcalf *et al.*, 1998; Marrero *et al.*, 2004), sendo por isso muito mais provável encontrar na corrente gasosa espécies como H_2S , N_2 , NH_3 (COS e HCN em menores quantidades) do que SO_x e NO_x (Klein, 2002).

Assim o HCl , H_2S , NH_3 , NCN^2 , alcatrões, enxofre orgânico, azoto elementar e partículas surgem como os principais poluentes do gás de gasificação (Jie *et al.*, 2003). Dependendo da utilização que lhe for atribuída eles poderão ser precursores de NO_x e SO_x (no caso do NH_3 e H_2S), poderão ter efeitos de corrosão nos equipamentos (HCl), entupimento de filtros e perdas de eficiência ou mesmo conduzir à impossibilidade de utilização de certos equipamentos (alcatrões e partículas).

O gás de gasificação pode conter ainda, em quantidades muito reduzidas, compostos orgânicos voláteis como o benzeno, tolueno, xileno, naftaleno. Contudo quando este gás é queimado numa turbina não são detectadas emissões destes poluentes, ou são detectadas concentrações muito reduzidas na ordem das partes por bilião (10^9). Por outro lado, os compostos orgânicos semivoláteis incluindo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, poderão ser detectados na ordem das partes por trilião (10^{12}) (Wetherold, 2000).

Por seu turno, na corrente gasosa da incineração poderão ser encontrados compostos orgânicos voláteis, metais pesados como mercúrio, produtos de combustão incompleta e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros.

As espécies de azoto e enxofre referidas anteriormente como estando presentes no gás de gasificação, podem ser removidas da corrente gasosa com elevadas eficiências (entre 95% e 99%), traduzindo-se este facto, numa obtenção de produtos de valor acrescentado (como enxofre de elevada pureza) e por outro lado numa menor produção de óxidos de enxofre e azoto, se este gás for sujeito a processos de queima (Wetherold, 2000).

² São solúveis pelo que podem aparecer nos condensados

A incineração de resíduos é, actualmente, a principal responsável pela formação de dioxinas. A formação destes compostos ainda não está completamente clarificada. No entanto, a teoria que tem ganho maior credibilidade é a que defende que a formação de dioxinas está relacionada com a combustão de cinzas volantes, que actuam como catalisadores. A temperatura (baixa), os níveis de oxigénio, a existência de precursores (e.g. compostos clorados), são aspectos fundamentais na formação de dioxinas (Larsona *et al.*, 1996).

Muito embora na gasificação estejam envolvidos compostos de cloro, bem como existam cinzas volantes, a inexistência de quantidades significativas de oxigénio é a principal barreira à formação de dioxinas, mesmo quando a temperatura de operação seja relativamente baixa (Larsona *et al.*, 1996).

Os sólidos resultantes da gasificação são considerados materiais inertes (Wetherold, 2000) e como tal poderão ter várias aplicações como, por exemplo, na construção civil. Por seu turno as cinzas de fundo e as cinzas volantes da incineração são considerados materiais perigosos, pelo que, após um tratamento preliminar, terão de ser enviadas para aterro, (em termos gerais). O material fino resultante da gasificação, rico em carbono e metais, pode ser reintroduzido no gasificador e/ou utilizado como fonte de metais (Wetherold, 2000).

Na realidade, existe pouca informação relativa à ecotoxicidade das cinzas e resíduo carbonoso resultantes da gasificação, no entanto está disponível informação que refere, que durante a gasificação, metais alcalinos, enxofre e cloro e metais pesados (à excepção do mercúrio e cádmio), ficam retidos nos resíduos do processo (Malkow, 2004).

Comparado, numa escala industrial, situações onde, numa primeira fase, o combustível era sujeito a processos de queima para produção de energia eléctrica e numa fase posterior foi introduzido um gasificador no sistema (C.C.G.I.), verificam-se melhorias significativas em termos de emissões gasosas pelo facto de se proceder à gasificação.

Neste sentido apresenta-se o Quadro 1.6 onde se apontam as variações, em termos de emissões, verificadas na unidade de Lahti, pela introdução de uma unidade de gasificação onde é produzido um gás que é queimado juntamente com gás natural na turbina a gás (reduziram-se em 5% as emissões de NO_x da caldeira, bem como as emissões de poeiras (para metade), embora o teor de HCl libertado tenha aumentado cerca de 5 mg/Nm³) (Meijer, 2003).

Quadro 1.6-Variação das emissões pela introdução de um gasificador [Meijer, 2003].

Espécie	Variação
NO _x (mg/Nm ³)	-10 (5-10%)
SO ₂ (mg/Nm ³)	- 20-25
HCl (mg/Nm ³)	+5
Partículas (mg/Nm ³)	-15
Metais Pesados	Ligeiro Aumento
Dioxinas, Furanos, Benzenos, Fenóis	Inalterado

É expectável, no entanto, que a emissão de metais pesados possa ser reduzida através da introdução de um sistema de gasificação. Análises de C.D.R., realizadas na unidade de SEMASS em Massachusetts, mostram que, tipicamente, um C.D.R. contém cerca de 1,25 ppm de Hg, 4,2 ppm de Cd e 156 ppm de Pb. Num processo de combustão apenas 3,56%, 0,24% e 0,16%, respectivamente, são emitidos com o gás, verificando-se que a eficiência de remoção excede os 95% (Klein, 2002).

A remoção de mercúrio volátil a partir do produto gasoso da gasificação de carvão está actualmente a ser praticada em processos que requerem, virtualmente, um gás livre de mercúrio. Um estudo publicado pelo D.O.E. indica que o custo da remoção de mercúrio (90%) do gás de gasificação é cerca de 1/10 do custo associado a uma unidade de combustão de carvão pulverizado de idêntica capacidade, uma vez que o volume de gás a tratar é menor.

Na realidade o facto de se produzirem menores volumes de gás, como resultado de serem utilizadas quantidades subestequiométricas de agentes oxidantes, é um dos pontos-chaves da gasificação. Este aspecto traduz-se, em primeiro lugar, numa economia de recursos financeiros e em facilidades de manuseamento do gás. Regra geral é produzido na gasificação, cerca de 1/3 (volume) do gás de uma unidade convencional (Stiegel *et al.*, 2001).

Considerando diversas tecnologias de combustão, de gasificação bem como diversos C.C.G.I., verifica-se que nos cenários que contemplam a gasificação as emissões de gases com efeito de estufa, nomeadamente volumes de CO₂/KW de electricidade produzida são menores (Assefa *et al.*, 2005), devido à maior eficiência (Malkow, 2004; Shinada *et al.*, 2002; Stiegel *et al.*, 2001). Também nestes cenários o potencial de eutrofização e de acidificação é menor (Assefa *et al.*, 2005).

Apresenta-se de seguida o Quadro 1.7, baseado em dados fornecidos pelos fabricantes, onde se comparam as emissões de uma moderna unidade de combustão com as emissões de uma unidade de

gasificação associada a um ciclo vapor, com os valores limite de emissões estabelecidos pela directiva de incineração de resíduos (2000/76/CE). Os valores apresentados estão corrigidos para um gás seco com 11% de oxigénio (Fichtner, 2004).

Quadro 1.7-Comparação das emissões de combustão e gasificação com os valores limite da Directiva Comunitária 2000/76/CE (Gás Seco, 11% O₂) [Fichtner, 2004].

Emissões Gasosas					
	Unidades	Limites da Directiva	Lurgi	Energos	Período de Tempo
Processo			Combustão em Grelha	Gasificação	
Produção de Energia			Ciclo Vapor	Ciclo Vapor	
Tratamento do Gás			Adsorventes, filtro de mangas (com calcário e carvão activado)		
Partículas	mg/Nm ³	10	<1	0,01	Média Diária
SO ₂	mg/Nm ³	50	20	17	Média Diária
NO _x	mg/Nm ³	200	<200	128	Média Diária
CO	mg/Nm ³	50	<5	0,1	Média Diária
HCl	mg/Nm ³	10	7	1,2	Média Diária
HF	mg/Nm ³	1	<0,2	0,008	Média Diária
Carbono Orgânico Total	mg/Nm ³	10	<3	1	0,5 a 8 h ^(*)
Hg	mg/Nm ³	0,05	0,004	0,0001	0,5 a 8 h ^(*)
Cd, TI	mg/Nm ³	0,05	<0,001	0,001	0,5 a 8 h ^(*)
Metais ³	mg/Nm ³	0,5	0,2	0,024	0,5 a 8 h ^(*)
Dioxinas e Furanos	nglTEQ/Nm ³	0,1	0,03	0,0009	6 a 8 h ^(*)

(*)-Amostra

Facilmente se conclui que embora seja possível a uma unidade de combustão, aplicando sistemas de tratamento ao gás produzido, cumprir os requisitos da directiva, a unidade de gasificação é, em todos os pontos analisados, bastante menos poluente e, portanto, mais eficiente.

Fazendo um balanço ao que foi referido e muito embora a gasificação, isoladamente ou em C.C.G.I., apresente vantagens significativas, terá, para que se torne efectivamente numa tecnologia de primeira linha, de atingir eficiências superiores a 60%, com um custo inferior a €840/kWe, de emitir pouco ou nenhum azoto e enxofre sob a forma de óxidos, nem poluentes perigosos nem partículas, terá que

³ Antimónio, Arsénico, Chumbo, Crómio, Cobalto, Cobre, Magnésio, Níquel, Vanádio e compostos associados a estes metais

aproveitar todas as matérias-primas disponíveis, produzir a maior gama de produtos de valor acrescentado possível que vão de encontro às necessidades do mercado, assim com possibilitar a captura ou sequestro do CO₂ (Clean E., 2004).

Para além destes aspectos têm de ser encontradas formas de reduzir a formação de alcatrões, uma vez que quando se gasificam R.S.U., é produzida uma quantidade significativa de alcatrões (0,1-10% do gás produzido), representando um entrave à utilização do gás produzido (Milne *et al.*, 1998).

1.5.2.2-Co-Gasificação com Carvão

O termo co-gasificação é aplicável quando a um gasificador é alimentado mais do que um tipo de combustível, como, por exemplo quando é utilizada, como combustível sólido, uma mistura de carvão com C.D.R..

A utilização de carvão e C.D.R. num gasificador apresenta quatro vantagens principais. A primeira está relacionada com a segurança do fornecimento de combustível à unidade, aspecto que se reveste da maior importância e que poderá ser decisivo quando se planeia instalar uma unidade deste tipo em zonas ou regiões cuja produção de R.S.U. seja insuficiente para manter uma unidade de gasificação. A segunda vantagem está relacionada com aspectos de reciclagem e reutilização de resíduos, havendo um combustível auxiliar é mais fácil resistir à “tentação” de desviar estes materiais. A terceira vantagem é uma maior aceitação por parte da opinião pública, que associa o termo resíduo a algo indesejável e finalmente a quarta é o facto de possibilitar uma economia de escala.

Outros aspectos, como as reduções das emissões de gases com efeito de estufa, como o prolongamento da vida das reservas de carvão e a possibilidade de escolha da tecnologia para produção de energia eléctrica, turbinas a gás, motores, caldeiras ou células de combustível, são outros pontos positivos a destacar, sem esquecer o facto de assim se garantir um fornecimento energético constante e uniforme, à unidade.

1.6-Contaminação do gás de gasificação

Os poluentes atmosféricos formados durante processos de combustão e gasificação podem ser divididos em três famílias: gases inorgânicos, gases orgânicos e aerossóis, (em anexo apresenta-se um quadro onde são fornecidos alguns exemplos destes poluentes-Quadro A1).

Tendo em consideração as características do gás de gasificação facilmente se compreende que ele é o produto final, não sendo emitido directamente para atmosfera. As emissões atmosféricas associadas ao processo de gasificação são, portanto, inerentes aos processos (e utilizações do gás) a jusante do gasificador. Como tal e no limite é possível afirmar que o processo de gasificação é um processo pouco poluente, no que respeita as emissões gasosas.

A questão das emissões poluentes da gasificação, prende-se, por isso, com o facto de alguns dos compostos formados durante a gasificação actuarem como precursores de poluentes atmosféricos e/ou serem agentes de corrosão e de perda de eficiência em processos que utilizam este gás.

A produção de ácidos tais como o HCl, durante a gasificação embora possa acarretar alguns problemas de corrosão no gasificador, é nas turbinas que o seu efeito poderá ser mais visível e preocupante (Takeharu *et al.* 1998).

Considerando, por exemplo, o caso do amoníaco, a experiência demonstra que num gás, contendo entre 300 a 1120 ppmv de NH_3 , quando utilizado numa turbina a gás, cerca de 20-50% é convertido em NO_x (Amure *et al.*, 2003).

Leppälahti *et al.*, 1993 verificaram uma conversão, de NH_3 em NO_x , entre 50-90%, ao sujeitarem a um processo de combustão um gás de gasificação com 3,4% de CH_4 .

A actividade humana que mais potencia a formação de SO_2 é, sem duvida alguma, a queima de combustíveis fósseis que contêm enxofre, como é o caso do carvão. No entanto, o H_2S pode originar SO_2 , ao ser queimado numa atmosfera oxidante.

Mesmo sendo possível remover da corrente gasosa estes compostos com uma elevada eficiência (num C.C.G.I. é possível remover o enxofre do gás com uma eficiência de 98%) os custos associados

sugerem um estudo acerca dos efeitos dos parâmetros operacionais da gasificação na formação de tais compostos com o intuito de, controlando estes parâmetros, se minimizar a sua formação (Clean E., 2004).

1.6.1-Formação de Amoníaco

Embora a gasificação, em especial a gasificação de biomassa seja actualmente um processo bastante estudado, existem poucos estudos acerca da formação e redução dos compostos de azoto formados (Ponzio *et al.*, 2005).

Tipicamente os teores de azoto na biomassa são muito reduzidos ($<1\%$ m/m), contudo no carvão podem variar entre 0,7-2,1%(m/m) sendo praticamente todo de origem orgânica, e nas lamas podem atingir valores na ordem de 8-9%(m/m) (Amure *et al.*, 2003, Tian *et al.*, 2005†).

Gangwal *et al.*, 1999, referem que a concentração de NH_3 no gás de gasificação de carvão pode variar entre 200 e 5000 ppmv, dependendo o seu valor do teor de azoto do combustível e do modo de operação do gasificador.

A questão que rodeia formação de NH_3 (embora seja um fenómeno particularmente importante) não é consensual sendo ainda um foco de debate e discussão (Tian *et al.*, 2005†; Jie *et al.*, 2003). Apesar disso foi já estabelecida uma relação entre o teor de azoto no combustível e a formação de NH_3 (Zhou *et al.*, 2000; Leppälahti *et al.*, 1995; Amure *et al.*, 2003).

Estudos conduzidos por Van der Drift *et al.*, 2001, relativos a gasificação de várias biomassas com ar, referem que a concentração de NH_3 no produto gasoso depende do teor de azoto no combustível, sendo a maioria transformado em NH_3 (60%), sendo os restantes 40% libertados sob a forma de N_2 (Kurkela *et al.*, 1992), ou convertidos em HCN (pequena fracção) e outras espécies azotadas (Rabou *et al.*, 2004; Van der Drift *et al.*, 2001).

Zhou *et al.*, 2000, concluíram que durante a gasificação de biomassa com oxigénio em leito fluidizado, mais de 90% do azoto do combustível é convertido em NH_3 e N_2 , sendo estas as espécies de azoto predominantes.

A controvérsia situa-se ao nível dos mecanismos e dos produtos intermediários formados entre o azoto no combustível e o amoníaco no gás, existindo um conjunto de estudos inconclusivos e contraditórios (Tian *et al.*, 2005[†]).

Alguns investigadores afirmam que o NH_3 é formado a partir do grupo amina do combustível, outros da hidrogenação do HCN na fase gasosa, ou ainda na superfície do resíduo carbonoso. Outros acreditam que o NH_3 é um produto intermédio da formação de NO a partir de HCN , ou um produto de hidrólise do HCNO (Patrick, J., 2001).

Em qualquer dos casos e segundo Tian *et al.*, 2005[†], a formação de NH_3 a partir do N-combustível (quando o combustível é carvão), requer uma fonte de hidrogénio activo.

Tian *et al.*, 2005[†] referem que existem três mecanismos de formação de NH_3 , a hidrólise de estruturas com azoto na fase sólida durante a fase de pirólise, o *cracking* térmico e a gasificação do resíduo carbonoso bem como o *reforming* e *cracking* do N-volátil.

Hämäläinen *et al.*, 1994 demonstram que os grupos funcionais com oxigénio serão, pelo menos parcialmente, responsáveis pela formação de NH_3 . Li *et al.*, 1996, realçam a possibilidade do NH_3 formado reagir com os materiais utilizados na construção dos fornos, como por exemplo aço, quartzo e zircónio, transformando-se em N_2 .

No que diz respeito à influência dos parâmetros operacionais na formação de NH_3 , parece ser possível afirmar que os agentes de gasificação e a temperatura do processo, são os dois factores chave que influenciam a quantidade de compostos de azoto libertados durante a gasificação. Contudo o tipo de combustível e as suas características condicionam igualmente a formação de NH_3 . Neste contexto Zhou *et al.*, 2000, referem que os teores de N_2 e NH_3 no gás de gasificação são determinados por reacções termoquímicas fortemente afectadas pela temperatura.

Amure *et al.*, 2003 referem que na gasificação de carvão, onde é utilizado ar como agente de gasificação, existe uma elevada concentração de NH_3 (4000–5000 ppmv), não havendo no entanto uma justificação para tal facto, acreditando-se que, de algum modo, o NO e HCN funcionem como precursores do NH_3 .

Aho *et al.*, 1993 e Hämäläinen *et al.*, 1995, realçam a importância da relação O/N na formação de NH_3 ao identificarem tendências de incremento na razão HCN/NH_3 e diminuição da razão $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ pelo aumento da relação O/N.

Para uma temperatura fixa, verifica-se que o aumento (entre 0,2 e 0,4) da RE, quando o agente de gasificação é o ar, conduz a uma diminuição de NH_3 e HCN e a um aumento de NO, muito embora as quantidades de NO e HCN sejam sempre inferiores às de NH_3 (Liu *et al.*, 2003).

Zhou *et al.*, 2000 e Liu *et al.*, 2003, ao efectuarem a gasificação de biomassa com oxigénio, verificaram que o aumento da RE entre 0,17 e 0,25 conduziu a uma diminuição de NH_3 , realçando no entanto que, para $\text{RE} > 0,25$, é possível verificar-se uma ligeira inversão na tendência decrescente nos teores de NH_3 .

Zhou *et al.*, 2000 verificaram que durante a gasificação de biomassa a 850°C com oxigénio, o aumento de RE(0,18-0,32) conduziu a uma diminuição da conversão de N-combustível em NH_3 de 97,6% para 67,8%. Os mesmos autores referem que, comparativamente ao efeito da temperatura, a RE tem uma influência menor na formação de NH_3 .

Com o aumento da temperatura durante a gasificação de carvão, verifica-se que nas situações em que é utilizado vapor como agente de gasificação há um aumento da formação de NH_3 (30-40% NH_3 -N/carvão-N a 900°C), por oposição às situações onde é usado CO_2 .

A utilização de vapor durante a gasificação de carvão e de biomassa, aumenta drasticamente a produção de NH_3 . Isto deve-se fundamentalmente ao facto da maioria do N-carbonizado ser convertido em NH_3 , pela existência de radicais H. Apenas uma pequena quantidade de N-carbonizado instável é termicamente convertido em HCN (Tian *et al.*, 2005†).

O principal responsável pela produção de NH_3 a partir do resíduo carbonoso (fracção sólida), é de facto a presença de radicais H que hidrogenizam o N-carbonizado. Estes radicais podem ser resultantes da introdução de vapor de água no sistema, mas também podem ser resultantes da degradação térmica ou *reforming* dos voláteis (Tian *et al.*, 2005‡).

Gangwal *et al.*, 1999, estabeleceram uma relação entre a concentração de amoníaco à saída do gasificador e a razão tempo de residência/temperatura, em que maiores tempos de residência a

elevadas temperaturas favorecem a decomposição de NH_3 , por um processo traduzido pela seguinte reacção, R.(1.1):



Zhou *et al.*, 2000, relacionam a formação de NH_3 com a temperatura na gasificação de biomassa com oxigénio, concluindo que o aumento da temperatura do leito até aos 900°C, para uma RE constante (0,25), conduz a uma diminuição da concentração de NH_3 , NO e HCN (Wang *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2003) e a um aumento de N_2 . Contudo para temperaturas superiores a 950°C verifica-se um aumento da concentração de NH_3 e um decréscimo de N_2 .

Este facto levou os autores a concluir que a conversão de NH_3 em N_2 é o processo termoquímico dominante que determina o destino do N-combustível sob as condições de gasificação estudadas. Com o aumento da temperatura a percentagem de N-combustível que origina o NH_3 passa dos 64% para os 18% e a fracção que origina o N_2 passa dos 40% para os 85% (700-950°C) (Zhou *et al.*, 2000).

A baixas temperaturas o azoto é maioritariamente retido nos sólidos e líquidos, enquanto que a temperaturas superiores a 900°C a proporção de gases de azoto aumenta rapidamente e acima dos 950°C acredita-se que estejam envolvidos na formação de produtos gasosos (Patrick, J., 2001; Amure *et al.*, 2003). Alguns autores admitem, no entanto, que a formação de NH_3 começa aos 500°C, atinge um máximo aos 700°C e que diminui em seguida com o aumento da temperatura (Patrick, J., 2001; Amure *et al.*, 2003).

Leppälähti *et al.*, 1995 relacionaram o aumento da temperatura do *freeboard* com o decréscimo da concentração de amoníaco no gás, admitindo, porém, que o aumento de temperatura pode conduzir a um aumento do teor em NH_3 até ao ponto em que a maioria dos voláteis sejam libertados. Tal resultaria do facto dos materiais voláteis conterem estruturas ricas em hidrogénio que são degradadas termicamente gerando radicais que reagem com o N-carbonizado, produzindo NH_3 (Tian *et al.*, 2005†).

Foram realizados ensaios de gasificação de carvão com oxigénio que demonstram que a decomposição do NH_3 de acordo com a R.(1.1) é termodinamicamente limitada. No entanto, para temperaturas no intervalo 500–900°C, é possível verificar-se uma decomposição superior a 90% (Gangwal *et al.*, 1999), confirmando-se assim as teorias de Zhou *et al.*, 2005 (aumento da temperatura reduz a formação de amoníaco).

A explicação para tal, reside no facto, de na gama de temperaturas entre 500-600°C, ser favorecida a formação de metano, pelo que tendo em atenção a R.(1.1), facilmente se conclui que a concentração de H_2 ao ser reduzida desloca o equilíbrio no sentido dos produtos, favorecendo a decomposição do NH_3 ; e no facto de a temperaturas entre os 600 e os 900°C, a decomposição termodinâmica do NH_3 ser favorecida, uma vez que a reacção de decomposição do amoníaco é endotérmica (Gangwal *et al.*, 1999).

O efeito do combustível também não é desprezável. A prova-lo está o facto da conversão de NH_3 num gasificador de leito fluidizado variar entre 20-50% quando o combustível sólido é o carvão e entre 70-90% quando o combustível é a madeira. A diferença entre o comportamento dos voláteis da biomassa e dos voláteis do carvão baseia-se nas diferenças da sua estrutura/composição. As estruturas dominantes de azoto no carvão e nos seus voláteis são composto heteroaromáticos, como N-pirrólico, N-piridinico e N-piridónico. Por isso o *cracking* térmico dos voláteis, origina fundamentalmente HCN. No caso da biomassa o azoto encontra-se fundamentalmente como biopolímeros, em estruturas tais como proteínas, ADN, ARN, alcalóides, porfirina e clorofila, originando-se, fundamentalmente NH_3 , através de pirólise (Tian *et al.*, 2005†).

Na gasificação de carvão o aumento de pressão conduz a um aumento da formação de NH_3 em detrimento de outras espécies de azoto (Tian *et al.*, 2005‡), estando este facto directamente relacionado com a formação e subsequente *cracking* de fuligem, como resultado da intensificação do *cracking* térmico dos precursores de voláteis no interior das partículas e como resultado das interacções dos voláteis (quando libertados) com o carbonizado.

O efeito da pressão na formação de NH_3 e HCN durante a gasificação de carvão é ainda pouco claro, segundo Tian *et al.*, 2005‡. Durante a gasificação de carvão a 700°C e na presença de vapor (15%v/v), estes autores verificaram um aumento na concentração de HCN no gás. Este comportamento pode ser interpretado pelo facto do aumento de pressão favorecer a formação de fuligem e de N-fuligem devido, ao N-volátil não se decompor totalmente a 700°C. Assim, o aumento do HCN deve-se à formação de N-fuligem e à sua subsequente/simultânea gasificação/*reforming* através do vapor.

Nas mesmas condições verificou-se um aumento de NH_3 devido a um aumento da libertação de voláteis. A presença de vapor, juntamente com as interacções carbonizado-voláteis, é especialmente eficaz na conversão de N-carbonizado em NH_3 .

É, portanto, claro que o aumento da pressão, para as condições experimentais referidas, aumenta a selectividade do N-carvão para o HCN e em particular para o NH_3 , uma vez que para temperaturas de gasificação de 800°C , o aumento de pressão de 1-5 atm conduziu a um aumento considerável de NH_3 e apenas a um pequeno aumento de HCN (Tian *et al.*, 2005†).

Jie *et al.*, 2003, relacionaram o tamanho da partícula de carvão, com a emissão de NH_3 durante a gasificação em leito fluidizado, indicando que menores partículas favorecem a emissão de HCN e NH_3 em detrimento das emissões de óxidos de azoto, designadamente NO.

A explicação para tal reside no facto das menores partículas terem maiores áreas específicas e maior porosidade. Quando são utilizadas partículas mais pequenas de carvão, o azoto do combustível tem mais tempo para reagir e é libertado de uma zona mais interior da partícula, reagindo de um modo mais completo, traduzindo-se este facto num favorecimento da produção de NH_3 e HCN.

A humidade é outra das características do combustível que influencia, igualmente, a formação de NH_3 , Van der Drift *et al.*, 2000, publicaram um estudo no qual afirmam que o teor de NH_3 diminui com o aumento do teor de humidade do combustível, concluindo que um aumento de 7,5% para 15-30% no teor de humidade provoca uma diminuição de cerca de 20% nas emissões de NH_3 (Liu *et al.*, 2003), devido à necessidade de aumento da RE afim manter a temperatura constante.

Também o efeito da composição do gás, não é negligenciável no que diz respeito à formação ou não de NH_3 . A existência de elevadas concentrações de hidrocarbonetos leves no gás conduz a uma diminuição da concentração de NH_3 na corrente gasosa (Gangwal *et al.*, 1999).

Ohtsuka *et al.*, 1997 e Tsubouchi *et al.*, 2001 concluíram que a presença de elementos tais como o Ca e K favorecem a formação de NH_3 e N_2 em detrimento do HCN. Por outro lado, Mori *et al.*, 1996 e Wu e Ohtsuka, 1997, referem que a presença de Fe promove a formação de N_2 , à custa da formação de N-Volátil, N-Alcatrão e do N-carbonizado (Abelha, 2005).

De seguida apresenta-se a Figura 1.7 onde se pode analisar quais os principais produtos azotados resultantes de uma reacção de pirólise/gasificação, e quais os produtos resultantes da combustão do gás de gasificação.

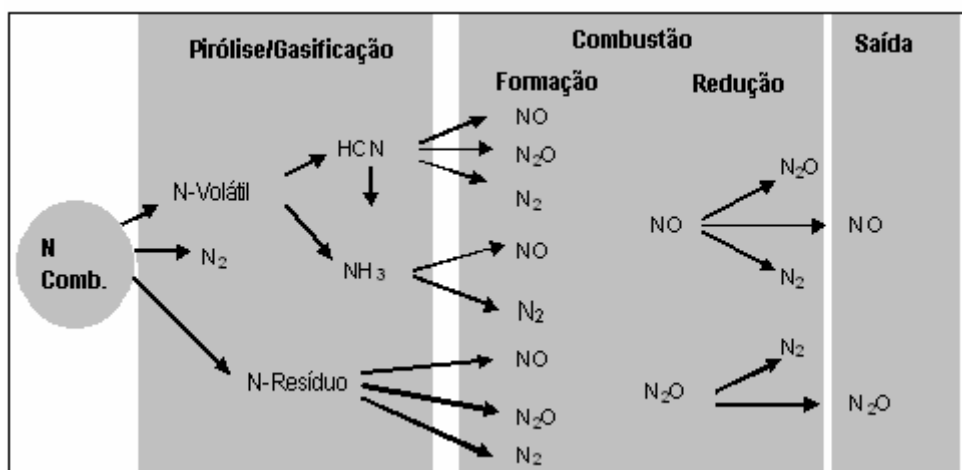


Figura 1.7-Produtos da combustão de um gás de gasificação.

Como resumo do que foi referido nos últimos parágrafos, conclui-se que a formação de NH_3 durante a gasificação depende em larga medida do combustível utilizado, devido à forma sob a qual o azoto está combinado, e às condições de operação. O aumento de oxigénio no sistema conduz a uma diminuição de espécies reduzidas de azoto. O tempo de residência e a temperatura conduzem a uma diminuição de NH_3 , enquanto o aumento da quantidade de vapor conduz a um incremento de NH_3 no gás.

1.6.2-Formação de Sulfureto de Hidrogénio

O HCl é o terceiro maior contribuinte para a acidificação global resultante de actividades humanas, sendo os dois principais responsáveis por este fenómeno o SO_2 e o NO_x ⁴.

Dos constituintes do carvão que são responsáveis pela formação de depósitos e por corrosão, o enxofre é o mais importante. A sua presença é bastante variável, estando presente em quantidades residuais nalguns carvões, mas podendo atingir os 10% noutros (Nichols *et al.*, 1989). Comparativamente ao carvão, os resíduos de biomassa e R.S.U. apresentam teores mais reduzidos (Abelha, 2005).

Embora as emissões de enxofre provenientes da gasificação ainda não estejam regulamentadas, Ocampo *et al.*, 2003 realizaram ensaios de gasificação com carvão colombiano misturado com calcário em leito fluidizado com misturas de ar e vapor e compararam os teores de enxofre com as normas da E.P.A. para unidades de combustão de carvão em leito fluidizado. Os resultados obtidos demonstram

⁴ A emissão de HCl resultante de processos de combustão e gasificação é de 3,5Mt/ano

que as emissões de enxofre na gasificação se situam na ordem de 0,076g/kWh a que corresponde um teor de H₂S de 0,08 g/kWh, enquanto os limites apontados pela E.P.A. se referem a teores de enxofre na ordem dos 0,9 g/kWh e de SO₂ de 1,9 g/kWh.

Durante a desvolatilização do carvão, o enxofre presente na forma de pirite, sulfato ou enxofre orgânico, distribui-se pela fracção sólida, líquida e gasosa, dependendo do tipo e quantidade de enxofre total presente no carvão, bem como das condições experimentais (Khan, 1989).

Durante a pirólise de carvão, o teor de enxofre nos líquidos formados apresenta uma relação com o enxofre total presente no combustível. O enxofre presente no resíduo sólido pode, por sua vez, ser correlacionado com os teores de enxofre piritico do carvão e finalmente o enxofre presente nos gases (H₂S e CS₂), pode ser correlacionado com o enxofre orgânico presente no carvão (Khan, 1989).

Os dados experimentais relativos à concentração de H₂S (e HCl) no gás de gasificação são escassos e dispersos, uma vez que, por um lado, é prestada especial atenção aos principais constituintes do gás de gasificação e, por outro, nos casos em que existem dados, estes são muito pouco credíveis. (Van der Drift *et al.*, 2001)

Kuramochi *et al.*, 2005 verificaram, num estudo onde gasificaram vários tipos de biomassa, trabalhando numa gama de RE entre 0,32 e 0,43 e temperatura entre 400 e 1200°C, a existência de uma relação linear entre o valor máximo de H₂S e o teor de enxofre na biomassa. Ou seja, estes autores afirmam que a concentração máxima de H₂S pode ser facilmente determinada a partir da quantificação do enxofre no combustível, uma vez que a maioria se transforma em H₂S.

Medcalf *et al.*, 1998, realçam, no entanto, que o H₂S não é o único composto de enxofre formado na gasificação, demonstrando igualmente que H₂S e COS são encontrados fundamentalmente no gás, e o enxofre elementar nas cinzas.



Nichols *et al.*, 1989 e Jazbec *et al.*, 2004, referem igualmente que durante a gasificação de carvão com oxigénio, a maioria do enxofre do combustível é transformado em H_2S , SO_2 , COS e CS_2 , que aparecem no gás produzido, ficando obviamente algum enxofre retido nas cinzas.

Apesar do que foi referido e como facilmente se compreenderá, Kuramochi *et al.*, 2005 referem que, para prever as emissões de H_2S (e também HCl), é necessário conhecer os detalhes do combustível, uma vez que a formação de haletos e sulfuretos com metais pesados, metais alcalinos e alcalino-terrosos, presentes no combustível ou no próprio leito, pode minimizar a formação de H_2S e HCl .

De facto, os óxidos e carbonatos destes metais são comercialmente utilizados como adsorventes para a remoção de H_2S e HCl de correntes gasosas. Conclui-se, assim, que a composição do combustível, nomeadamente os teores em metais, pode ter um efeito de redução na emissão de tais compostos (Kuramochi *et al.*, 2005).

Kuramochi *et al.*, 2005, nos seus ensaios e para as biomassas estudadas (madeira de demolição, lamas de E.T.A.R. e casca de cacau) concluíram que para temperaturas entre 750°C e 850°C , à excepção das lamas, as concentrações de H_2S no gás são proporcionais à concentração de enxofre no combustível. Para temperaturas inferiores registaram-se alterações à linearidade, devido ao facto de a baixas temperaturas, o enxofre reagir com compostos metálicos, originando FeS , ZnS , MnS , PbS , Ni_3S_2 e Cu_2S entre outros, admitindo-se que a retenção de enxofre nos metais reduz a emissão de H_2S a baixas temperaturas. A reacção de enxofre com metais básicos como Ca e Mn , é igualmente importante para a retenção de enxofre na fracção sólida e logo para a diminuição de H_2S na corrente gasosa (Nichols *et al.*, 1989; McCormac, B., 1971).

Os mesmos autores registaram um aumento de H_2S com a temperatura, em especial no intervalo $400\text{-}800^\circ\text{C}$. Para temperaturas muito elevadas ($>900^\circ\text{C}$) registou-se ou uma ligeira diminuição ou uma constância nos valores de H_2S .

Em 1932, Snow investigou a conversão do enxofre do carvão a várias temperaturas e na presença de diversos gases, concluindo que o H_2S começa a ser formado a 200°C (Khan, 1989).

Jazbec *et al.*, 2004, referem que durante a gasificação de carvão com oxigénio, à pressão de 25 atm, o teor em H_2S se mantém sensivelmente constante com aumento de temperatura ($230\text{-}1730^\circ\text{C}$),

diminuindo para temperaturas superiores. Verificaram também um aumento da concentração de HS, SO₂, SO, S, S₂ e CS (em especial a partir dos 730°C). Os mesmos autores concluíram igualmente que à pressão atmosférica se verifica o mesmo comportamento, mas que no entanto, o aumento do teor de espécies como SO, SO₂, HS, S e S₂ é mais acentuado.

Na fase gasosa os teores em H₂S (para as mesmas condições experimentais, RE e temperatura) aumentam com a pressão, durante a gasificação de carvão com oxigénio, Nichols *et al.*, 1989 concluíram que a concentração de H₂S no gás é superior em 300 ppm a 5 atm relativamente a 1 atm. Comportamento semelhante é verificado para o COS, embora a diferença de concentração não seja significativa. No caso do CS₂ a situação inverte-se e a sua concentração a 1 atm é superior à concentração a 5 atm, situação idêntica é verificada para o SO₂, onde à pressão de 1 atm existe uma maior concentração do que à pressão de 10 atm.

O aumento de pressão, diminui no entanto a percentagem de enxofre no gás, principalmente devido à diminuição dos teores de SO₂ e CS₂. A explicação para tal facto, ainda não é clara, no entanto Highsmith *et al.*, 1985, sugerem que, durante a gasificação, o enxofre é inicialmente libertado, sendo posteriormente capturado pela fracção sólida. Tal facto poderá ser justificado de duas formas: ou o enxofre é retido na matriz orgânica ou/e reage com metais como referido anteriormente.

As velocidades das reacções responsáveis pela captura do enxofre na fase sólida deverão aumentar com o aumento da pressão, sendo limitadas ou pela transferência de massa do enxofre do gás para a superfície do resíduo carbonoso, ou pela velocidade de difusão do enxofre do gás para a partícula sólida ou pela velocidade de reacção entre o gás e o sólido. Segundo Nichols *et al.*, 1989 o aumento de pressão deve conduzir a um aumento de todos os pontos focados anteriormente, pelo aumento da difusividade do gás e pelo aumento da velocidade de reacção, bem como pelo aumento do tempo de residência.

Reacções de espécies de enxofre presentes no gás com o resíduo carbonoso, são portanto possíveis, nomeadamente a reacção de H₂S com a matriz orgânica do referido resíduo, formando-se compostos tiofénicos, sendo este tipo de reacções favorecidas termodinamicamente (Nichols *et al.*, 1989).

A pressão tem assim um duplo papel, conduzindo, por um lado, a uma maior produção de H₂S, e por outro favorecendo as reacções responsáveis pela captura de enxofre.

A retenção de enxofre no resíduo carbonoso durante a combustão de carvão foi medido por Atogi *et al.*, 1986 que concluíram que a percentagem de enxofre retido no resíduo sólido é dependente da estequiometria global, do tempo de residência e do tipo de carvão. Cerca de 80% do enxofre retido no resíduo sólido está ligado organicamente, indicando que o mecanismo mais importante de captura é através da matriz orgânica do resíduo carbonoso (Nichols *et al.*, 1989).

Cleyde *et al.*, 1984, verificaram, para o intervalo de temperaturas entre 500-550°C, que quando estão na matriz do carvão pequenos cristais de pirite (<20µm), basicamente todo o enxofre libertado na sua decomposição fica na matriz do mesmo como enxofre orgânico.

Nichols *et al.*, 1989, estudaram o efeito da RE na formação de H₂S, aquando da gasificação de carvão betuminoso com oxigénio a várias pressões, concluindo que à pressão atmosférica o aumento da RE conduz a um decréscimo na concentração de H₂S e CS₂ (formas reduzidas) e a um aumento de SO₂ e COS, ou seja, o aumento da RE promove a oxidação do enxofre, verificando o mesmo comportamento para pressões de 5atm (sem registo do SO₂). Contudo, para pressões de 10atm, o aumento da RE conduz a uma redução do enxofre traduzida num aumento dos teores de H₂S e COS e um aumento ligeiro de SO₂, não sendo detectado CS₂, a esta pressão.

No mesmo estudo, os autores concluíram que devido ao aumento da RE (0,6-1) à pressão de 1 atm a eficiência da conversão de enxofre em H₂S passou de 60% para 50% e em CS₂ diminuiu de 13% para 10%. Pelo contrário, a conversão de enxofre em COS aumentou de 6% para 8% e a de SO₂ passou de 20% para 35% (Nichols *et al.*, 1989).

A própria composição do gás produzido durante o processo tem influência na formação/libertação de H₂S. Verifica-se que as reacções entre os vários componentes gasosos e compostos de azoto condicionam a libertação de H₂S. A baixas temperaturas (<630°C), a formação de CH₄ afecta a relação C/S, tornando a concentração de COS negligenciável, (Jazbec *et al.*, 2004).

O hidrogénio e o metano, ambos resultantes da gasificação de hidrocarbonetos e de carvão na presença de água, podem reduzir qualquer espécie de SO₂ que se tenha formado numa qualquer zona do gasificador mais rica em oxigénio R.(1.6), através das reacções (R.1.7 e R.1.8) (Metcalf *et al.*, 1998):





A reacção de H_2S com o SO_2 , formado em zonas mais ricas em oxigénio, é igualmente uma possibilidade, originando-se assim enxofre elementar, o que conduz a uma redução do teor de H_2S no gás de gasificação e da emissão de óxidos de enxofre (McCormac, B., 1971) (refira-se que esta reacção é passível de ocorrer numa caldeira de combustão ou turbina, em situações em que haja insuficiente oxigénio):



Também a reacção de H_2S com COS é termodinamicamente mais favorável do que as reacções com SO_2 (Nichols *et al.*, 1989).

Em suma pode afirmar-se, com base no que foi referido nos últimos parágrafos, que a formação de H_2S depende da quantidade de enxofre presente no combustível, muito embora a presença de metais, a temperatura, a pressão, a quantidade de agentes oxidantes (nomeadamente oxigénio), bem como a composição do gás de gasificação e a interacção entre o gás e o resíduo carbonoso produzido, sejam aspectos que condicionam (positiva ou negativamente) a formação e a libertação de H_2S .

Assim verifica-se que o aumento do oxigénio potencia a formação de espécies de azoto oxidadas em detrimento das espécies reduzidas, que o aumento da temperatura conduz a um aumento da concentração de H_2S no gás e que baixas temperaturas, associadas à presença de metais, reduzem a emissão de H_2S . A captura do enxofre na matriz sólida provoca uma diminuição de H_2S com o aumento da pressão, mesmo em situações em que seja aumentada a quantidade de oxigénio fornecida ao sistema. Por seu lado a presença de hidrogénio e metano no gás, pode reduzir o SO_2 formado, originando fundamentalmente S_2 .

1.6.3-Formação de Cloreto de Hidrogénio

O cloro é primordialmente libertado na forma gasosa, sob a forma de HCl , em atmosferas de combustão e durante o tratamento térmico em atmosfera inerte. No entanto, o comportamento da

volatilização do cloro durante a pirólise e a gasificação, ainda não se encontra claramente esclarecido (Li *et al.*, 2005).

O cloro é o principal halogéneo presente no carvão, sendo a sua concentração variável entre os 100-2000mg/kg de carvão (Takeda *et al.*, 2005) ou 100-3000mg/kg (Tsubouchi *et al.*, 2004). Embora seja sabido que o cloro presente no combustível que passa à fase gasosa, está fundamentalmente sob a forma de HCl em concentrações de 70-500 ppm (v/v) e o que fica na fase sólida se encontra nos alcatrões, cinzas e resíduo carbonoso. Contudo, ainda não existe um conhecimento aprofundado acerca do destino do cloro durante a pirólise e a gasificação.

Takeda *et al.*, 2005, referem a importância do HCl na determinação do estado de oxidação do mercúrio, afectando assim a eficiência da sua remoção a jusante do gasificador. Tsubouchi *et al.*, 2004, realçam a influência do HCl no destino dos metais alcalinos e do mercúrio durante os processos de pirólise e gasificação, referindo que a maioria do cloro presente no carvão se encontra sob a forma de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl nos poros e microfendas, bem como sob a forma de hidrocloreto.

Ao contrário do H_2S , não é possível, no caso do HCl traçar uma relação linear entre a concentração de cloro no combustível e os teores de HCl na corrente gasosa, contribuindo para tal a presença de metais que reagem primordialmente com o cloro, originando compostos mais estáveis (Kuramochi *et al.*, 2005).

Os metais alcalinos, em especial, o potássio desempenham um papel fundamental na formação e emissão de HCl. Na gasificação de biomassa, como na combustão, o cloro e o potássio reagem originando $\text{HCl}_{(g)}$, $\text{KCl}_{(g)}$, $\text{KCl}_{2(g)}$, $\text{K}_2\text{SO}_{4(g)}$, $\text{KOH}_{(g)}$ e $\text{K}_{(g)}$. O restante é retido nas cinzas, formando silicatos de potássio, aluminosilicatos ou sulfatos, sendo que, durante o processo de arrefecimento, o potássio pode condensar nas cinzas volantes sob a forma de $\text{KCl}_{(s)}$ ou $\text{K}_2\text{SO}_{4(s)}$ (Wei *et al.*, 2005).

Na gasificação de biomassa, a maior parte do cloro do combustível, na presença de potássio, é transformado em $\text{KCl}_{(s)}$, sendo este o principal motivo pelo qual, a baixas temperaturas, há uma reduzida produção de HCl (Kuramochi *et al.*, 2005). Segundo Borgianni *et al.*, 2002, a presença de Na no combustível desempenhará, nesta situação, um papel idêntico ao potássio, sendo a formação de NaCl favorecida em detrimento da formação de HCl.

O $\text{KCl}_{(s)}$ é, a altas temperaturas, transformado em $\text{KCl}_{(g)}$, $\text{HCl}_{(g)}$ e $\text{NaCl}_{(g)}$. Estes factos demonstram, por um lado, uma grande sensibilidade do HCl à temperatura e, por outro, que nunca existe uma transformação total em HCl do cloro presente no combustível.

O aumento de temperatura de 730 °C para 1530°C permite a libertação de $\text{KOH}_{(g)}$ e $\text{K}_{(g)}$. O HCl começa a ser formado a temperaturas superiores a 830°C, aumentando com a temperatura (Kuramochi *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2005).

Conclui-se portanto, que a formação de HCl em processos de gasificação, embora esteja dependente do teor em cloro do combustível, é condicionada pela formação de sais de cloro, que, por seu turno, são influenciados pelas condições de operação, nomeadamente pela temperatura.

Em combustíveis que contenham Al e Si, a temperaturas de gasificação na ordem dos 550-605°C, os principais produtos de potássio formados são, para além do KCl, o $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ e KAlSi_xO_y . Se forem utilizados combustíveis sem Al, verifica-se que os principais compostos de potássio são $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ e K_2SiO_3 . Sendo estes compostos mais estáveis do que KCl, tal situação poderá, traduzir-se num aumento de formação de HCl, mesmo a baixas temperaturas, ou seja a razão K/Si no combustível influência, na ausência de Al, a formação de HCl (Kuramochi *et al.*, 2005).

Por outro lado a presença de Al, irá potenciar a formação de KAlSiO_4 e KAlSi_2O_6 . Verifica-se no entanto que nas situações em que há maior formação de KAlSiO_4 , há uma redução da produção de HCl. No entanto, a formação de KAlSi_2O_6 não tem o mesmo efeito uma vez que é um composto mais estável do que o KAlSiO_4 (Kuramochi *et al.*, 2005).

Outro factor a ter em conta na gasificação, é o excesso de ar (RE). O incremento de ar, em especial a temperaturas elevadas (acima de 830°C), conduz à libertação de $\text{HCl}_{(g)}$, $\text{KOH}_{(g)}$, $\text{NaOH}_{(g)}$ em detrimento da emissão de $\text{KCl}_{(g)}$, $\text{NaCl}_{(g)}$, $\text{K}_{(g)}$ e $\text{Na}_{(g)}$ (Kuramochi *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2005).

Este fenómeno deve-se ao facto do aumento da quantidade de ar introduzida no sistema conduzir a um aumento da concentração de água e do radical OH na corrente gasosa, promovendo-se a reacção de cloretos de metais alcalinos tais como o $\text{KCl}_{(g)}$ com H_2O , produzindo-se $\text{KOH}_{(g)}$ e $\text{HCl}_{(g)}$, e a reacção dos metais alcalinos com o radical, promovendo-se a formação de KOH pelas reacções R.1.10 e R.1.11.





Para temperaturas elevadas (>930°C), o aumento da pressão na gasificação de palha, favorece a libertação de $HCl_{(g)}$, sendo portanto reduzida a formação de $KCl_{(g)}$, $NaCl_{(g)}$, $KOH_{(g)}$ e $NaOH_{(g)}$. Para a situação de gasificação de madeira, a temperaturas entre 530-930°C, a pressão reduz a formação de $KCl_{(g)}$ e $KOH_{(g)}$. Contudo, na gasificação de madeira, a altas temperaturas (>930°C), a pressão favorece a formação de $KOH_{(g)}$ e $KCl_{(g)}$ através do decréscimo de $K_{(g)}$ e $HCl_{(g)}$ (Wei *et al.*, 2005).

Takeda *et al.*, 2005 verificaram que durante a gasificação de carvão, previamente tratado a 900°C (carbonizado), no qual o teor de cloro é $150 \pm 30 \text{ mg/kg}$ carvão, com CO_2 a uma temperatura de 1000°C e a uma pressão de 2,5MPa, o aumento da temperatura não conduziu a uma emissão detectável de HCl na corrente gasosa. No entanto, os mesmos autores referem que 92% do cloro ficou retido no resíduo carbonoso e que os restantes 8% estariam na corrente gasosa sob outras formas que não HCl, como por exemplo compostos inorgânicos voláteis clorados.

Durante a gasificação de carvão com O_2 a uma pressão de 2,6MPa e para um intervalo de temperaturas de 1160-1370°C, a taxa de conversão de carbono aumentou linearmente com o aumento da razão $O_2/\text{carvão}$ até aos 95% (para uma razão de 0,83kg O_2 /kg Carvão). Por outro lado, o teor de cloro no resíduo carbonoso aumentou até uma razão de 0,74kg O_2 /kg carvão, diminuindo de seguida para razões superiores. Tal observação aponta para o facto do cloro não ser libertado prontamente sob a forma de HCl, mas ser acumulado no resíduo carbonoso, enriquecendo-o, enquanto que apenas 20-30% do cloro passa à fase gasosa (Takeda *et al.*, 2005).

Os dados obtidos para a relação entre a conversão de carbono e o cloro durante a gasificação de carbono numa atmosfera de oxigénio pressurizada são insuficientes, mas sugerem que para temperaturas superiores a 1000°C a conversão de cloro e de carbono são independentes das condições de reacção, como a temperatura, tipo de reactor ou agente de gasificação (Takeda *et al.*, 2005).

Também Li *et al.*, 2005 referem que a volatilidade do Cl é dependente da temperatura e não da atmosfera, ao contrário de outros halogéneos como o F. Os mesmos autores estudaram a libertação de HCl durante a gasificação de vários carvões em atmosfera de CO_2 , verificando que a libertação de HCl varia com o tipo de carvão, justificando tal facto com a reactividade do próprio carvão e com a

conversão de carbono. Também a adsorção físico-química de Cl no resíduo carbonoso com grande área superficial é um possível caminho para a formação de uma fase mais estável de carbono.

O enriquecimento em cloro do resíduo carbonoso anteriormente mencionado, pode dever-se, fundamentalmente, a reacções secundárias do HCl com componentes reactivos da fase sólida, uma vez que o HCl pode reagir primordialmente com impurezas inorgânicas ou com os sítios activos do carbono, permanecendo assim, sob a forma de cloretos inorgânicos ou orgânicos (Takeda *et al.*, 2005).

O cálcio sob a forma de CaO (ou CaCO₃ a baixas temperaturas), pode facilmente reagir com HCl originando CaCl₂, sendo a formação destes haletos favorecida termodinamicamente a baixas temperaturas devido às variações da energia livre de Gibbs (-31 a -20Kcal/mol) para o caso do CaCl₂, para temperaturas no intervalo 500-1000°C (Takeda *et al.*, 2005).

Tsubouchi *et al.*, 2004, realizaram um estudo relativo à formação de HCl durante a pirólise de três tipos diferentes de carvão a várias temperaturas diferentes, concluindo que a formação de HCl depende fortemente do tipo de carvão utilizado e que a maioria do cloro no combustível é convertido em HCl ou fica retido no resíduo carbonoso e que para temperaturas inferiores a 800°C o HCl é, sem sombra de dúvida, o principal produto gasoso de cloro.

Os mesmos autores sugerem que para baixas temperaturas ($\leq 450^{\circ}\text{C}$) as fontes de cloro são os cloretos inorgânicos e/ou os hidrocloretos orgânicos, enquanto que para temperaturas superiores a 450°C as fontes de cloro serão, segundo Tsubouchi *et al.*, 2004 outras, como por exemplo HCl associado a grupos piridinicos básicos, ou complexos de HCl e aminas quaternárias.

Sintetizando os parágrafos anteriores verifica-se que a presença de metais no combustível tem um papel preponderante na formação de HCl durante a gasificação. A formação de cloreto de hidrogénio é pouco dependente da atmosfera utilizada. No entanto a presença de água, pela formação de radicais OH e H, pode conduzir a um incremento nos teores de HCl. A pesquisa bibliográfica revelou que o cloro tem tendência a acumular-se nos sólidos e apenas 20-30% passam à fase gasosa. A temperatura tem um efeito indirecto na formação e libertação de HCl, uma vez que as variações deste parâmetro influenciam em primeiro lugar a formação de sais de cloro, nomeadamente com potássio e sódio.

1.7-Justificação do Tema

A procura de alternativas energéticas e a crescente necessidade de reduzir a deposição dos resíduos em aterros, justificam que estes materiais, que representam um recurso endógeno, renovável e com conteúdo energético, sejam encarados como combustíveis e não como desperdícios, sem que com isto se ponham em causa políticas de redução, recuperação, reciclagem e reutilização tão necessárias quando se considera a gestão de resíduos.

A incineração tem sido o processo mais utilizado para produção de energia a partir de resíduos. No entanto questões relacionadas com eficiência, com emissão de poluentes, em especial de gases com efeito de estufa, têm conduzido a um interesse crescente de alternativas à incineração.

A gasificação de resíduos não tratados ou sob a forma de C.D.R., começa a despertar a atenção de algumas unidades e entidades a nível internacional. Contudo e muito embora a gasificação seja já um processo bem conhecido, quando aplicada a carvão e biomassa, existe ainda uma grande falta de conhecimento desta tecnologia quando aplicada a C.D.R., em especial no que diz respeito à produção de um combustível gasoso com o maior poder calorífico possível (Ichikawa *et al.*, 2002).

Por outro lado, durante o processo de gasificação, onde é produzido um gás combustível fundamentalmente constituído por CO, CO₂, CH₄, H₂ e um conjunto de hidrocarbonetos mais pesados do que CH₄, tais como etano, eteno, butano, buteno, propano, propeno, entre outros, que ao longo da dissertação serão designados por C_nH_m, também são produzidas, dependendo da composição do combustível e das condições de operação, espécies químicas como NH₃, HCl e H₂S. Ou seja, ao contrário da incineração onde o enxofre, cloro e azoto do combustível, são transformados em gases ácidos e/ou em espécies oxidadas, durante a gasificação os referidos elementos são transformados em espécies reduzidas.

Os efeitos destes compostos reflectem-se fundamentalmente em processos que a jusante utilizam o gás de gasificação (especialmente turbinas a gás e caldeiras), onde, fruto das condições de funcionamento as referidas espécies poderão ser agentes de corrosão e degradação dos equipamentos com redução na eficiência dos processos como sucede no caso do enxofre e do cloro. Poderão também ser precursores de espécies como óxidos de azoto e de enxofre, cuja emissão para a atmosfera tem impactes negativos, como por exemplo as chuvas ácidas, entre outros.

A necessidade da realização de trabalho científico que, por um lado, permita a optimização da gasificação de C.D.R. de modo a levar à produção de um gás com a melhor qualidade possível em termos energéticos e que paralelamente forneça indicação relativa à formação de espécies de enxofre, azoto e cloro, nomeadamente, H_2S , NH_3 e HCl , de modo a que controlando os parâmetros operacionais se minimize a sua formação, com benefícios económicos e ambientais, é perfeitamente justificável e importante.

Os aspectos referidos no parágrafo anterior ganham importância acrescida, quando a pesquisa bibliográfica revelou que ainda não existe, actualmente, informação válida e credível relativamente à formação destas espécies durante o processo de gasificação (Van der Drift *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2005 e Tsubouchi *et al.*, 2004). A presente dissertação pode, portanto, constituir um contributo importante e relevante neste contexto.

Por outro lado, o facto de no mesmo documento se focalizar a atenção nas vantagens associadas à gasificação (comparativamente à inceneração), na caracterização do gás produzido enquanto combustível e na formação dos principais poluentes (NH_3 , H_2S e HCl), representa um avanço relativamente a trabalhos já publicados, na área de estudo em questão, bem como representa um ponto de partida para o desenvolvimento de estudos que conduzam ao aumento da eficiência dos processos de gasificação.

Tendo em consideração os exemplos existentes em escala industrial em que raros são os casos de gasificação apenas de C.D.R. ou de resíduos não tratados (prevalecendo os casos em que estes materiais são utilizados como co-combustível em unidades de gasificação com carvão), optou-se por realizar ensaios de co-gasificação de C.D.R. (produzidos a partir da fracção não putrescível dos R.S.U.) com carvão, de modo a que os resultados obtidos pudessem ser extrapolados para situações práticas, industriais, tornando assim a presente dissertação num objecto de referência.

Capítulo II

2-Parte Experimental

A realização de ensaios teve como objectivo fundamental a obtenção de dados experimentais relativos à conversão de misturas de carvão com C.D.R. densificado (50% de biomassa-20% madeira de mobiliário e 80% madeira proveniente de podas, 15% de plásticos e 35% de papel e cartão) num gás combustível, que permitam avaliar o efeito do combustível, temperatura, RE e razão O_2 /vapor no poder calorífico e composição do gás produzido, bem como na formação das espécies gasosas H_2S , HCl e NH_3 presentes nesse mesmo gás.

Os ensaios foram realizados numa instalação de leito fluidizado borbulhante à escala bancada existente no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (D.E.E.C.A.) no INETI.

Os resíduos utilizados foram recolhidos nas instalações da Tratolixo, tendo sido posteriormente densificados nas instalações do D.E.E.C.A., enquanto que o carvão foi proveniente de Puertollano Espanha, uma vez que em Portugal não existe exploração carbonífera.



Figura 2.1-Fotografia da instalação de gasificação (Vista Geral).

2.1-Descrição da Instalação de Gasificação

O combustível sólido é introduzido no reactor através de um parafuso sem fim na zona do leito (1000g de areia SP45), onde irá reagir com oxigénio e vapor sobreaquecido que são introduzidos pela parte inferior do reactor. O gás irá sair pelo topo passando por um ciclone para remoção das partículas sólidas, de onde sai pela parte superior, sendo depois forçado a passar por um condensador de bolas arrefecido por água a 2°C, com o objectivo de condensar os alcatrões. Posteriormente o gás passa por um banho com gelo de onde uma fracção é enviada para a exaustão e o restante passa por frascos com lã de vidro e por um filtro de papel, com o objectivo de remover algumas partículas sólidas e alguns alcatrões. Por fim, o gás já limpo (tratado) é dividido em duas correntes. Uma dessas correntes irá passar por soluções de recolha de amostras de gás para posterior quantificação de H₂S, NH₃ e HCl, enquanto a outra, após passagem por um analisador de CO e CO₂ *on-line*, é recolhida em sacos, com auxílio de uma bomba, para análise posterior num cromatógrafo de gás.

A temperatura em vários pontos do reactor bem como os teores de CO e CO₂ são enviados para um terminal informático através de um sistema de aquisição de dados.

Assim é possível distinguir cinco zonas na instalação experimental:

- Sistema de alimentação;
- Unidade de produção de vapor;
- Gasificador/Forno;
- Sistema de limpeza;
- Sistema de recolha de gases.

2.1.1-Sistema de Alimentação

Este sistema é constituído por um silo com capacidade para 12dm³, com um misturador e um parafuso sem-fim com um passo de 14mm e um diâmetro de veio de 10mm. O combustível é encaminhado por acção da gravidade e com auxílio de azoto, cujo caudal é medido por um contador de gás Magnol G2,5 e regulado através de um rotâmetro modelo 10A61341, para um alimentador através de uma manga flexível. Este alimentador tem um parafuso sem-fim com um passo de 24mm e um diâmetro de veio de 10mm e está envolvido por uma camisa arrefecida por água corrente à temperatura ambiente, cujo objectivo é evitar reacções de pirólise à entrada do reactor.

Os sem-fins e o misturador são controlados electronicamente através de Moto-Redutores CB 1702 I e CB 1701 I e por variadores electrónicos de indicação digital DIGIDRIVE SE 0,5M.

2.1.2-Unidade de Produção de Vapor

A produção de vapor sobreaquecido utilizado nos ensaios é feita num gerador de vapor constituído por um forno eléctrico com 1500W de potência e por um tubo em aço refractário colocado no seu interior, por onde passa a água e onde se forma o vapor. A temperatura é controlada por um termopar tipo K, que está colocado junto das resistências do forno e ligado a um controlador PID Eurotherm 2216.

O termopar tipo K (*Chromel/Alume*) utilizado tem 3mm de espessura e o seu intervalo de funcionamento situa-se na gama -200 a 1370°C, com uma resolução de 0,1°C e uma precisão de medida de 1,2°C no intervalo -200-0°C e 0,8°C no intervalo 0-1370°C.

O tubo de aço refractário tem um diâmetro de 48,3×3,7mm e um comprimento de 350mm. No seu interior existem esferas cerâmicas de 20 e 25mm de diâmetro, com o propósito de aumentar a área de transferência de calor.

A água é alimentada ao gerador de vapor através de uma bomba de membrana ALLDOS Primus 208. O vapor produzido é directamente alimentado, através de uma válvula de três vias ao reactor de gasificação pela parte inferior do mesmo, sendo o controlo do caudal de vapor produzido efectuado por intermédio de uma balança Kern modelo 572-45.

As especificações da bomba utilizada no sistema de geração de vapor apresentam-se no Quadro 2.1.

Quadro 2.1-Especificações da bomba ALLDOS Primus 208.

Parâmetro	ALLDOS 208
Temperatura do Fluido (°C)	0-40
Contra-Pressão Mínima (bar)	1
Pressão Máxima Admitida (bar)	0,5
Desvio Linear	<±4% do máximo da escala

De seguida apresenta-se um quadro com as características da balança utilizada para efectuar o controlo do caudal de vapor alimentado ao gasificador.

Quadro 2.2-Características da balança Kern 572-45.

Parâmetro	Kern 572-45
Divisão (g)	0,1
Peso Máximo (g)	5100
Reprodutibilidade (g)	0,1
Linearidade (g)	$\pm 0,2$
Tempo de Estabilização (s)	2
Temperatura de Funcionamento (°C)	+10-+40

2.1.3-Gasificador/Forno

O reactor é constituído por dois corpos. O corpo principal engloba a zona do leito e a zona do *Freeboard*, é construído em aço refractário normalizado, com um diâmetro de 80×4,5mm tendo um comprimento de 1500mm. O segundo corpo é a *Windbox*, construída em aço refractário, com uma altura de 210mm e um diâmetro igual ao do corpo principal.

A ligação entre as duas partes do reactor é feita por flanges e é nessa zona que se encontra a placa distribuidora, com doze injectores, de secção quadrada, cada um com quatro furos de 1,3mm. O vapor e o oxigénio, cujo caudal é igualmente medido por um contador de gás Magnol G2,5 e regulado através de um rotâmetro, são introduzidos pela *windbox* e passam para o leito através da placa distribuidora.

Existem ao longo do reactor (no seu conjunto) uma tomada de pressão no leito e outra no *Freeboard* com 8mm diâmetro externo, bem como entradas para termopares tipo K-diâmetro 3mm, idênticos ao descrito no ponto anterior.

O reactor está inserido num forno tipo *Split* com três zonas de aquecimento independentes. A primeira tem 200mm de altura e realiza o aquecimento do leito (2,5kW). A segunda, situada imediatamente acima, tem uma altura de 270mm e realiza o aquecimento da zona superior do leito (2,5kW). A terceira tem uma altura de 900mm, assegurando o aquecimento do *Freeboard* (5Kw). A *Windbox* não sofre aquecimento por parte das resistências, mas está isolada com manta (lã de rocha) de 6mm.

O isolamento térmico do forno é feito por fibra cerâmica rígida, e o controlo da temperatura é efectuado através de três termopares tipo K e por três controladores Eurotherm 2216, com acção PID.

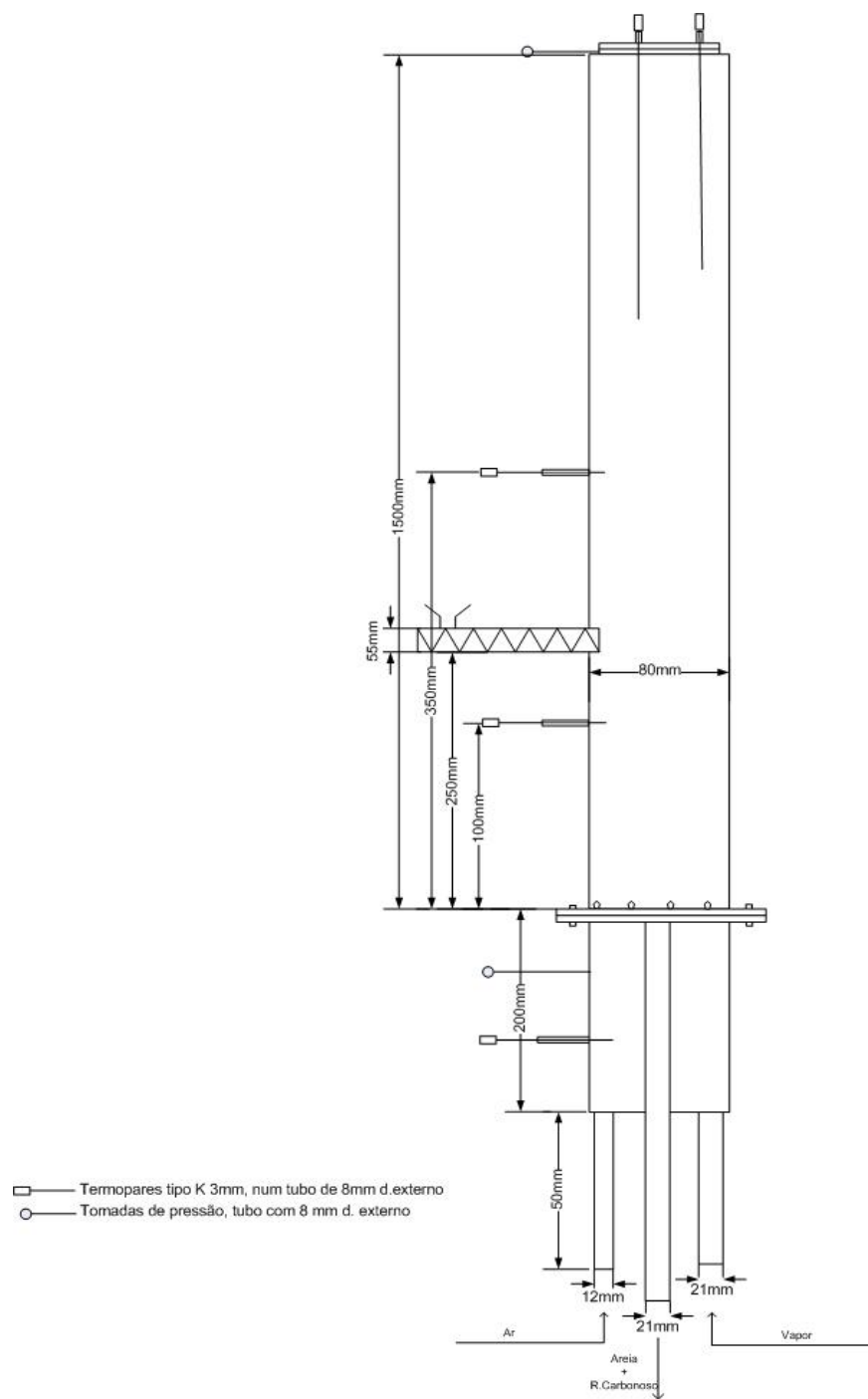


Figura 2.2-Esquema do reactor de gasificação.

2.1.4-Sistema de Limpeza do gás

O ciclone é construído em aço inoxidável e foi dimensionado aplicando as correlações utilizadas para ciclones de alta eficiência. A ligação do ciclone ao reactor é feita por um tubo em aço inox de secção rectangular 20×8mm. Esta estrutura (ciclone+tubo) tem um isolamento com manta cerâmica de 4mm, de modo a evitar condensações de alcatrões, que é suportado por chapa de zinco para protecção.

O condensador de bolas é arrefecido com água a 2°C (através de um frigorífico Julabo-modelo F25-MV) e está ligado a um frasco de duas tubuladuras em banho de gelo, de modo a garantir a condensação e a permitir a recolha dos condensados.

Os frascos de lã de vidro bem como os filtros de papel, que são construídos em microfibras de vidro, com um diâmetro 47mm e retêm partículas de dimensões até 1,2µm com uma eficiência de 98%, têm como função garantir a limpeza do gás recolhido.

2.1.5-Sistema de Recolha do Gás para Análise no Cromatógrafo

O gás, limpo, segue por um sistema em paralelo, em que uma fracção de gás passa por um analisador *on-line* de CO/CO₂ (Binos 100), sendo recolhido para um saco para posterior análise através de cromatografia gasosa. A outra fracção é encaminhada para o sistema de amostragem de amoníaco, cloreto de hidrogénio e sulfureto de hidrogénio. Ambas as linhas de amostragem são auxiliadas por duas bombas.

2.1.5.1-Medição de CO e CO₂ *On-Line*

Muito embora na análise cromatográfica do gás de gasificação se obtenham valores da concentração de CO e de CO₂, é utilizado um analisador *on-line* durante cada ensaio para permitir um controlo mais eficaz do processo. Através da análise dos valores mostrados é possível verificar se o ensaio está a decorrer como planeado ou se, pelo contrário, estão a surgir problemas, tais como entrada de ar no sistema (tubagens e frascos), problemas com a alimentação, entre outros, podendo-se assim tomar medidas correctivas.

O aparelho de medição utiliza o método de Infravermelho Não Dispersivo (N.D.I.R.), cujo princípio de funcionamento consiste na introdução alternada do gás de amostragem e do gás de referência na célula de medição.

O comprimento de onda específico das bandas de absorção caracterizam o tipo de gás enquanto o nível de absorção fornece a concentração do componente a ser medido. A intensidade da radiação proveniente da medição e da referência da célula de análise produz, periodicamente, mudanças nos sinais do detector. A diferença de amplitude do sinal fornece a concentração do componente do gás absorvido (Binos).

De seguida apresenta-se um esquema ilustrativo do princípio de funcionamento do analisador CO/CO₂, Binos 100.

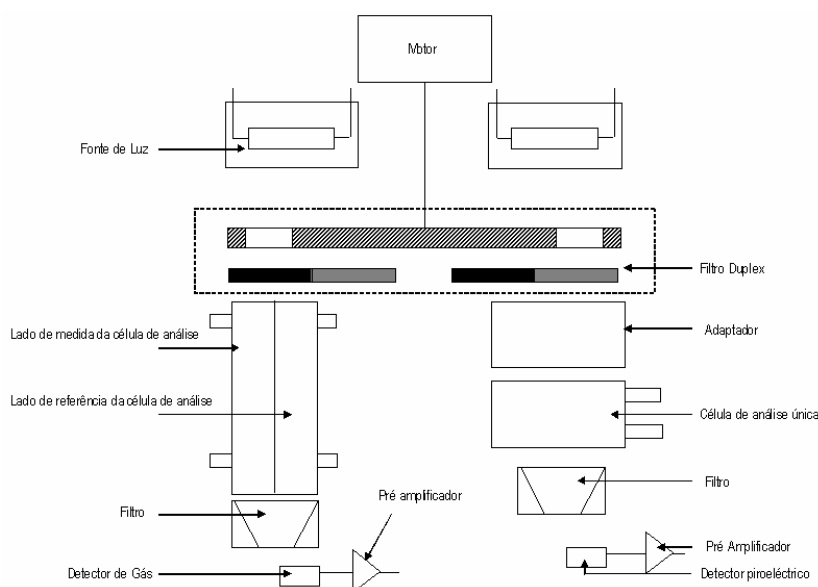


Figura 2.3-Princípio de funcionamento do analisador CO/CO₂.

A célula de análise única é alternadamente iluminada por luz filtrada concentrada num ou dois intervalos de comprimento de onda separados. Um destes comprimentos de onda é escolhido para coincidir com uma banda de absorção da amostra, enquanto o outro é escolhido de modo a que nenhum constituinte do gás, que seja esperado ser detectado na prática, absorva em qualquer "ponto" da banda.

O detector regista a radiação infravermelha. A intensidade desta radiação é reduzida pela absorção do gás no correspondente comprimento de onda. Comparando a intensidade medida e a referência

fornecida pela calibração é produzido um sinal cuja voltagem vai variando e que resulta do arrefecimento e aquecimento do material piroelétrico do detector

Posteriormente este sinal é amplificado e enviado para um microprocessador, que converte os sinais analíticos em resultados expressos em concentrações físicas (%(v/v), ppm,mg/Nm³,etc.).

Apresenta-se de o Quadro 2.3 com as especificações do medidor de CO/CO₂ Binos 100.

Quadro 2.3-Características do medidor CO/CO₂ Binos 100.

Gás		
Espécie	Limite mínimo	Limite Máximo
CO ₂	0-100ppm	0-100%
CO	0-200ppm	0-100%
N.D.I.R.		
Limite de Detecção (%)	<1	-
Linearidade (%)	<1	-
Repetibilidade (%)	<1	-
Tempo de Resposta (s)	<5	-
Caudal (l/min)	0,2-1,5	-
Célula		
Tolerância à humidade	<90% humidade relativa a 20°C	-

Na página seguinte apresenta-se, na Figura 2.4, um esquema global da unidade de gasificação à escala bancada.

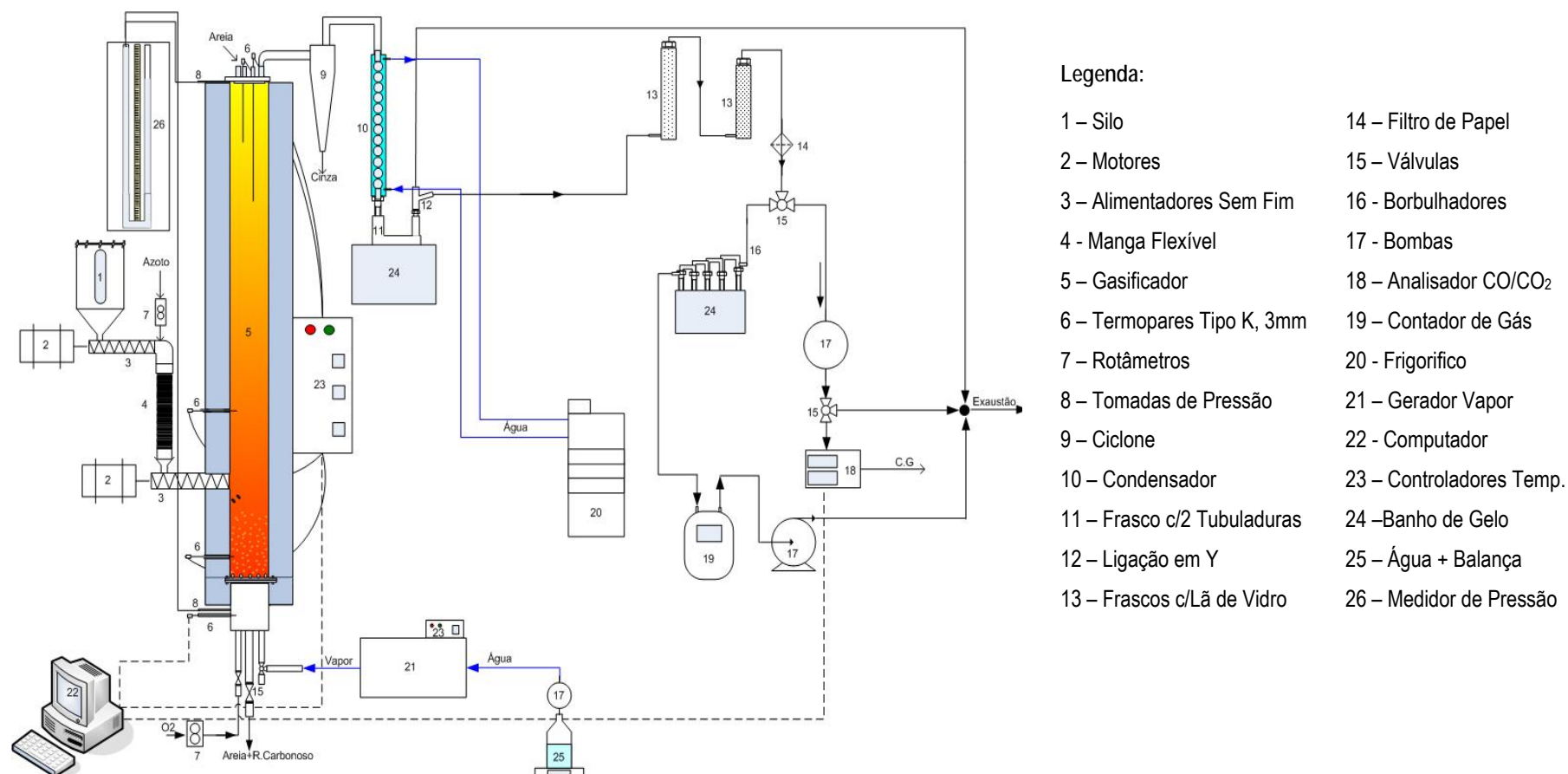


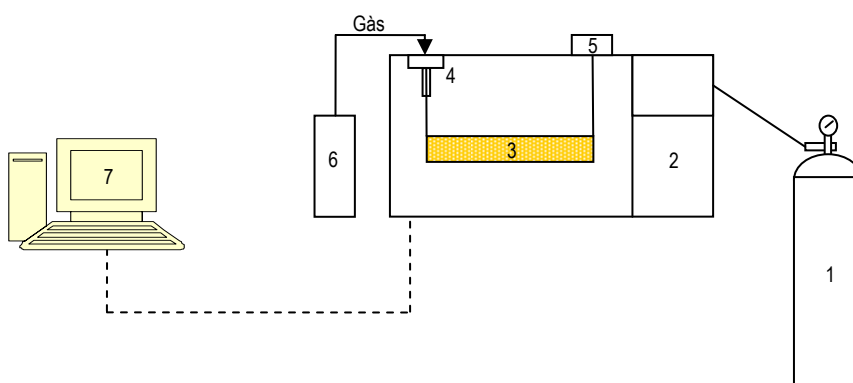
Figura 2.4-Esquema geral da instalação de gasificação.

2.1.6-Cromatografia Gasosa

A cromatografia em fase gasosa é uma forma particular dentro do processo geral de separação conhecido como cromatografia. Todas as formas de cromatografia envolvem a partição de compostos entre duas fases diferentes, transportados por intermédio de um fluido (fase móvel) através de um meio, não miscível com o anterior (fase estacionária), movendo-se a diferentes velocidades consoante a sua solubilidade (Neves, 1996).

Neste tipo de cromatografia a fase móvel é um gás inerte (gás de arraste) e a fase estacionária um líquido de elevado peso molecular, depositado à superfície de partículas finamente divididas (colunas de empacotamento).

Apresenta-se de seguida um esquema do cromatografo utilizado para análise do gás de gasificação.



Legenda:

1-Gás de arraste (Árgon), 2-Cromatógrafo, 3-Coluna, 4-Injetor, 5-Detector, 6-Saco com amostra de gás, 7-Computador

Figura 2.5-Cromatografia gasosa.

O gás é injectado no cromatografo após uma pequena purga, para remoção de ar no sistema. Ao passar pela coluna de empacotamento o percurso molecular é condicionado por factores estranhos às interações das moléculas com as fases móvel e estacionária, tais como o percurso irregular e o processo de difusão em torno das partículas do suporte associados às restrições de fluxo causadas pelo empacotamento. Estes factos irão condicionar o fluxo das moléculas através da coluna, havendo moléculas que a atravessam mais rapidamente do que outras, ou seja num período de tempo (tempo de retenção⁵) mais curto.

⁵ Tempo de retenção total = Tempo morto + Tempo de retenção ajustado ou líquido

Assim os resultados de um cromatograma são fornecidos sob a forma de picos que estão associados ao tempo de retenção de cada molécula, sendo posteriormente convertidos (através de *software* adequado), em percentagens volúmicas.

Quadro 2.4- Características do cromatografo.

Aspectos Técnicos	Características
Marca e modelo	HP, 6890
Unidade Central	Controlo electrónico de todos os pneumáticos Assistência GLP Protecção de memória contra falhas de corrente 6 Rampas 2 Detectores e 2 injectores
Sistema de Injecção	2 Injectores universais para colunas de enchimento com controlo electrónico de pressão.
Válvula de amostragem de gases	1 Válvula de amostragem de gases de 6 portas. 1 Válvula selectora de colunas ligada ao forno. Caixa para instalação de 2 válvulas automáticas com controlo de temperatura.
Detectores	Detector de Ionização de Chama (D.I.C.) com controlo electrónico de pressão. Detector de Condutividade Térmica (D.C.T.) com controlo electrónico de pressão.
<i>Software</i> de aquisição de dados	<i>Chemstation Software</i> para CG. Inclui o controlo aquisição e tratamento de dados cromatográficos, métodos, relatórios, utilidades e Boas práticas de Laboratório. Módulo de <i>Software</i> para controlo, aquisição e tratamento de dados de um GC adicional
Computador e impressora	Pentium II, 64 Mb de memória RAM, 3 GB de disco duro, Monitor a cores de 15", CD-ROM, teclado e rato, Win 95. Printer Deskjet 690C
Acessórios	1 Coluna Poraparak Q-Hidrocarbonetos 1 Coluna Molecular Sives 5A-H, CO, CO ₂ , N, O ₂
Gás de arraste	Argon
Programa de temperatura	40 °C , isotérmico 17 min 15 °C min ⁻¹ a 185 °C, Isotérmico 18 min
Temperatura do injector	150°C
Temperatura do detector	250°C

Antes da realização das corridas cromatográficas foi realizada uma calibração ao aparelho, de modo a garantir a correcta identificação dos compostos analisados.

2.2- Amostragem de Gás para Quantificação de NH_3 , H_2S e HCl

A amostragem de gás bem como a quantificação de NH_3 , H_2S e HCl , têm por base métodos da E.P.A., os quais são apresentados no próximo quadro e serão descritos de um modo sucinto nos pontos seguintes.

Quadro 2.5-Métodos de quantificação de NH_3 , HCl e H_2S nos gases.

Método	Analito	CAS	Sensibilidade
11 (E.P.A.)	Ácido Sulfídrico (H_2S)	7783-06-4	$8\text{mg}/\text{m}^3$ - $740\text{mg}/\text{m}^3$ (6 – 520ppm)
26A (E.P.A.)	Ácido Clorídrico (HCl)	7647-01-0	-
	Ácido Bromídrico (HBr)	10035-10-6	
	Ácido Fluorídrico (HF)	7664-39-3	
	Cloro (Cl_2)	7882-50-5	
	Bromo (Br_2)	7726-95-6	
CTM-027 (E.P.A.)	Amoníaco (NH_3)	7664-41-7	-

2.2.1-Amostragem e Quantificação de Sulfureto de Hidrogénio

A amostragem e quantificação do sulfureto de hidrogénio é baseada no método 11 E.P.A. utilizado para determinação de H_2S em correntes gasosas em refinarias de petróleo.

Durante cerca de 3min (variando de ensaio para ensaio), com um caudal de 2-3l/min e após ser submetido ao processo de limpeza (ciclone, frascos com lã de vidro, condensador e filtro de papel), uma fracção do gás de gasificação produzido é obrigado a passar com auxílio de uma bomba, por um conjunto de borbulhadores (duas amostragens-uma no início do ensaio e outra no final).

Seguindo o método referido, são utilizados cinco borbulhadores (s1, s2...s5), mergulhados num banho de gelo, em que o primeiro (s1) contem uma solução de H_2O_2 3% (15ml), que irá actuar como “ratoeira” para o SO_2 , o segundo está vazio (s2), e os restantes três contêm, cada um, uma solução acidificada de CdSO_4 (15ml). O H_2S presente na corrente amostrada irá reagir com o CdSO_4 , originando CdS .

Após passagem pelos borbulhadores o gás passa por um tubo com sílica, para retenção de humidade, por um contador de gás Magnol G2,5 e é libertado para a atmosfera.

A bomba encontra-se no fim da linha de recolha para evitar possíveis contaminações com algumas partículas ou alcatrões que tenham escapado ao sistema de limpeza, bem como de compostos de enxofre, preservando-se assim o equipamento.

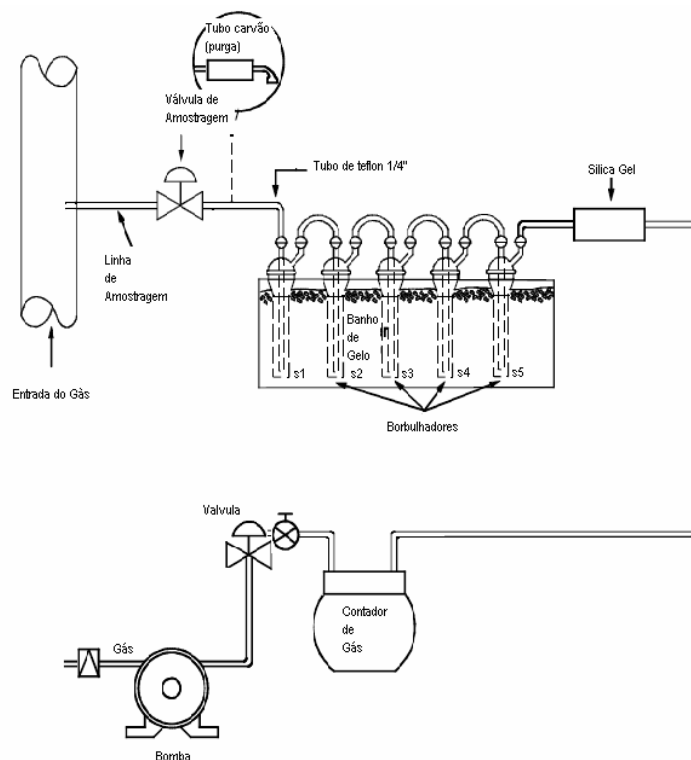


Figura 2.6-Montagem utilizada para captura do enxofre.

Após a recolha, o conteúdo dos borbulhadores (s3 a s5) é vertido para um frasco, procedendo-se à lavagem dos borbulhadores com água desionizada, afim de arrastar o remanescente. É recolhida igualmente uma amostra dos condensados e da lavagem do frasco de condensados bem como da lavagem do condensador, perfazendo um total de quatro amostras.

É preparada uma solução de I_2 0,01N que é adicionada, juntamente com uma solução de HCl 3M ao frasco que contem a amostra, efectuando-se uma titulação com $Na_2S_2O_3$ 0,01N até que a solução apresente uma tonalidade amarela clara, após o que são adicionados 4 ml de solução indicadora de amido mudando-se assim a cor da solução para azul. A titulação é continuada até que se obtenha uma solução incolor.

Uma vez que não é objectivo descrever os métodos de quantificação, até porque é fornecida a indicação do método seguido e pretendendo-se, apenas, fazer uma explicação sucinta do método,

apresenta-se de seguida a equação, Eq.(2.1), utilizada para calcular a concentração de H_2S na corrente amostrada.

$$C_{H_2S} = 17,04 \times 10^3 \times \frac{(V_{IT} \times N_I - V_{TT} \times N_T)_{amostra} - (V_{IT} \times N_I - V_{TT} \times N_T)_{branco}}{V_{mstd}} \quad \text{Eq.(2.1)}$$

Em que:

CH_2S : Concentração de NH_3 , g/l,

N_I : Normalidade da solução padrão I_2 , g-eq/l,

N_T : Normalidade da solução padrão de $Na_2S_2O_3$ 0,01N, g-eq/l

V_{mstd} : Volume de amostra de gás nas condições padrão, l,

V_{IT} : Volume da solução I_2 usada na titulação ~25ml,

V_{TT} : Volume de $Na_2S_2O_3$ 0,01N usado na titulação, ml.

2.2.2-Amostragem e Quantificação de Amoníaco

A amostragem e quantificação de amoníaco é baseada no método CTM-027 E.P.A. para determinação de NH_3 , validado em caldeiras a carvão de centrais de produção de energia.

Em termos de amostragem este método é bastante semelhante ao seguido para a amostragem do H_2S . A diferença fundamental reside no número de borbulhadores e na solução utilizada.

Tem-se, assim, um total de quatro borbulhadores (n_1 , n_2 ., n_4), em que os dois primeiros contêm uma solução de H_2SO_4 0,1M (15ml), o terceiro está vazio e o quarto contém sílica, para retenção da humidade. A amostragem é feita durante, sensivelmente, 3 minutos a um caudal de 1-3l/min (controlado por um contador de gás Magnol G2,5).

O esquema da montagem é bastante semelhante, como referido, ao utilizado para amostragem de H_2S , e é apresentado na Figura 2.7.

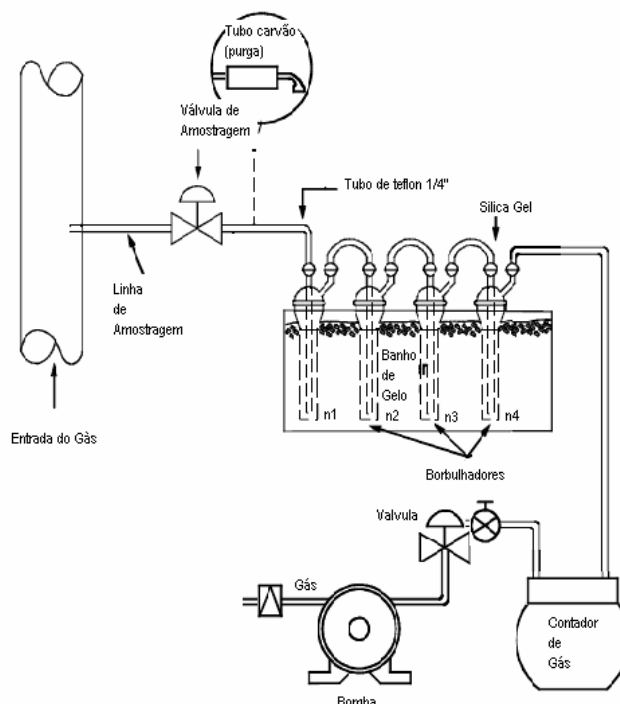


Figura 2.7-Montagem utilizada para captura do NH_3 .

O conteúdo dos dois primeiros borbulhadores (n1 e n2) é transferido para um frasco. Simultaneamente são recolhidos os condensados formados durante o ensaio e é efectuada uma lavagem, com água desionizada, do condensador e do frasco de recolha de condensados, sendo esta água igualmente⁶ recolhida.

Recolhem-se, portanto, quatro amostras diferentes, uma proveniente da amostragem, outra proveniente dos condensados, a terceira resultado da lavagem do condensador e a quarta do frasco de condensados. Cada uma destas amostras é analisada por potenciometria.

Foram utilizados eléctrodos selectivos Orion 95-12 ligados a um potenciómetro Orion modelo 920 pH/ISE Meter.

O eléctrodo utilizado tem uma membrana hidrofóbica permeável ao gás, a qual separa a solução da amostra da solução interna do eléctrodo. O amoníaco dissolvido difunde-se através da membrana até que a pressão parcial se torne igual nos dois lados da membrana. A medida de concentração é fornecida através da pressão parcial.

⁶ O método apenas indica a contabilização do NH_3 recolhido pelo trem de amostragem, não referindo a necessidade de análise dos condensados nem do resultante da lavagem do condensador.

A relação entre a pressão parcial e a concentração de amoníaco é estabelecida pela lei de Henry:

$$K_h = [\text{NH}_3]_{\text{aq}} / P_{\text{NH}_3} = 56 \text{ mol/l (1 atm e 25°C)} \quad \text{Eq.(2.2)}$$

Em que:

K_h : Constante de Henry,

$[\text{NH}_3]$: Concentração de NH_3 , g/l,

P_{NH_3} : Pressão parcial de NH_3 , 1 atm, 25°C.

No Quadro 2.6 estão resumidas as especificações do eléctrodo de amoníaco:

Quadro 2.6-Especificações do eléctrodo de amoníaco.

	Mínimo		Máximo
Gama de Concentrações (ppm)	0,01		17000
Gama de pH	11		14
Gama de Temperatura (°C)	0		50
Volume da Amostra (cm ³)	2		-
Reprodutibilidade		±2%	

O tempo de resposta do eléctrodo, para concentrações de NH_3 superiores a $4 \times 10^{-6} \text{M}$, é bastante satisfatório (95% das respostas são fornecidas num minuto). No entanto, quanto menor for a concentração maior será o tempo de leitura, podendo-se originar erros devido à interferência do amoníaco existente na atmosfera.

2.2.3-Amostragem e Quantificação de Cloreto de Hidrogénio

A amostragem do HCl é baseada no método 26 A E.P.A. para determinação de emissões de haletos de hidrogénio (Hx) e halogéneos a partir de fontes estacionárias, não permitindo distinguir a forma como o cloro está presente. Possibilita apenas uma quantificação do cloro global, assumindo-se que todo o cloro quantificado está sob a forma de HCl.

A quantificação, por seu turno, é feita recorrendo a electroforese capilar, de acordo com o método 6500 E.P.A.

Foram utilizados, para a amostragem quatro borbulhadores (x1, x2...,x4), os dois primeiros (x1 e x2) contendo 15ml de H_2O cada, o terceiro (x3) vazio e o quarto (x4) contendo sílica.

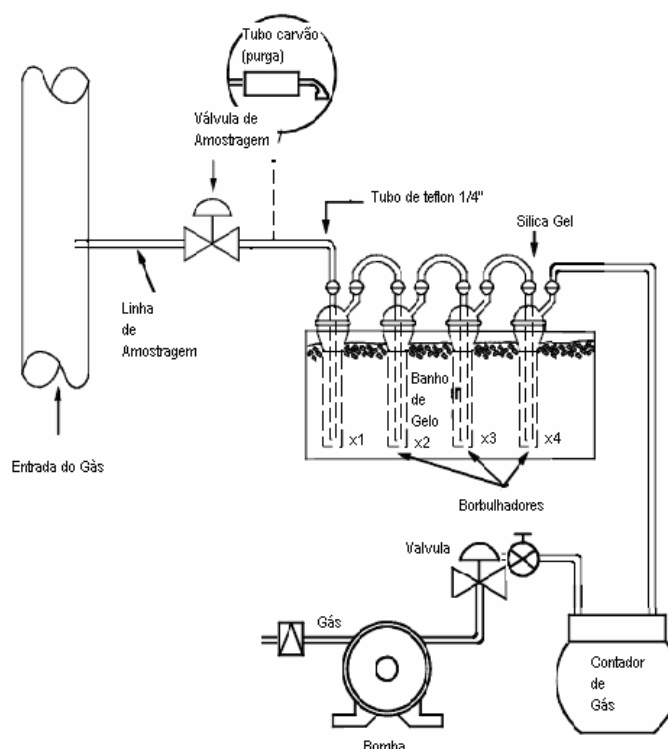


Figura 2.8-Montagem utilizada para captura de HCl.

No caso específico do HCl, existem cinco amostras, lavagem do condensador, condensados, lavagem do frasco de condensados e duas amostras dos borbulhadores x1 e x2.

A amostragem é feita durante 3min, sendo o caudal de gás amostrado (1-3l/min) controlado, por um contador Magnol G2,5. Para além do gás, são recolhidas amostras dos condensados e da lavagem do condensador e do frasco de recolha de condensados.

A quantificação foi feita por electroforese capilar seguindo a lei de Lambert-Beer, utilizando o aparelho *Water Capillary Ion Analyzer* que possui um processador de dados específico (*Millenium CIA/CE-Capillary Ionic Analysis/Capillary Electrophoresis*) e que permite a determinação de rectas de calibração e o cálculo da concentração das amostras, etc.

A concentração das espécies é calculada através das curvas de calibração, realizando-se ensaios de recuperação e tendo critérios de aceitação/rejeição de 10% como garantia da qualidade dos resultados.

2.2.4-Electroforese Capilar

A Electroforese Capilar Iónica (E.C.I.) é uma técnica analítica utilizada na separação e análise de iões inorgânicos (aniões inorgânicos de baixo peso molecular, ácidos orgânicos, catiões dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e aminas) presentes em solução aquosa.

A separação é conseguida através da aplicação de um campo eléctrico que gera fluxos electroosmóticos e electroforéticos de soluções electrolíticas e de espécies iónicas, respectivamente, no interior do capilar. A detecção dos aniões baseia-se em princípios de detecção indirecta-detecção por radiação ultravioleta (U.V.) (Curujeira, 2004).

A mobilidade electroforética característica de cada espécie iónica define-se pela taxa de migração para um eléctrodo, num electrólito. Relaciona-se directamente com a condutividade iónica e é função da carga bem como do raio médio de Stokes do ião e possui uma elevada dependência relativamente ao tipo de electrólito, ao pH e à temperatura.

Apresenta-se de seguida a Figura 2.9 que ilustra o princípio de funcionamento de um aparelho de electroforese capilar.

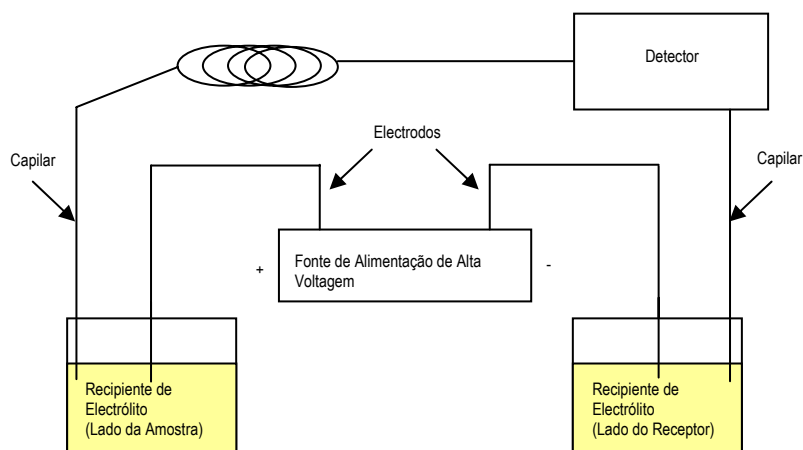


Figura 2.9-Princípio de funcionamento da electroforese capilar.

2.2.5-Quantificação de Azoto, Enxofre, Carbono e Cloro nos Sólidos

A determinação de carbono e enxofre nas fracções sólidas produzidas nos vários ensaios (ciclone e resíduo carbonoso) foi efectuada através do equipamento LECO SC 144-DR, que permite determinar concentrações de enxofre acima de 0,1% até 90% e de carbono acima de 0,6% até 40%.

Este equipamento contém uma célula de infravermelhos para carbono e duas para o enxofre, nomeadamente uma para a gama alta de enxofre (>4,5%) e uma para a gama baixa (<4,5%). O método baseia-se na libertação de compostos de CO₂ e SO₂ e posterior quantificação por espectrometria de infravermelhos.

A temperatura elevada (1350°C) e o excesso de oxigénio introduzido, promovem reacções de oxidação-redução que conduzem à quebra de ligações e libertação de carbono e enxofre livres. Os gases formados passam, de seguida, por dois tubos com perclorato de magnésio, com um caudal de 3,5l/min, que absorve a humidade.

A calibração do aparelho é efectuada com materiais de referência da LECO e com materiais de referência calibrados, designadamente Carbonato de Cálcio LECO, CANSPEX 2003-3 (para o carbono), Carvão LECO 498-101 e Carvão LECO 407-101 (para o enxofre). Por seu turno o analisador LECO SC 144-DR é compatível com o método ASTM D 1552-00.

A curva de calibração é aceite quando o erro relativo para cada ponto experimental é inferior a 5%. Por outro lado os resultados obtidos são aceites quando a diferença absoluta entre os duplicados é de 0,64 e 0,08 para o carbono e enxofre respectivamente, sendo os resultados tratados sob a forma de média.

As amostras foram moídas com auxílio de um almofariz de ágata até ficarem sob a forma de pó bastante fino (~250µm), tendo sido recolhidas amostras de 0,1g de cada uma das fracções e colocadas em barquinhas de porcelana que foram posteriormente introduzidas no aparelho. A temperatura à qual foi feita a análise foi de 1350°C e a duração de cada análise foi de, sensivelmente, 3min.

O azoto, hidrogénio e novamente o carbono foram quantificados utilizando um aparelho LECO CHN-2000, que dispõe de células de infravermelho não dispersivo e infravermelho.

O processo de análise é semelhante ao descrito anteriormente, sendo provocada uma combustão a 900°C do azoto elementar, carbono e hidrogénio das amostras produzindo-se CO₂, H₂O, N₂ e NO_x, estes gases passam por células de infravermelho para determinar o carbono e hidrogénio e por uma célula de condutividade térmica para determinar o azoto.

A validação dos resultados é efectuada através de uma curva de calibração (e verificação da mesma) realizada através de ensaios com materiais de referência e com materiais de referência calibrados, nomeadamente EDTA, CANSPEX 2003-3, CANSPEX 2005-2 e Heavy Fuel Oil LECO. Os resultados obtidos são aceites quando a diferença absoluta entre os duplicados é de 0,64, 0,16 e 0,11 para o carbono, hidrogénio e azoto respectivamente, sendo os resultados tratados sob a forma de média.

O tratamento da amostra é idêntico ao descrito anteriormente, sendo recolhida 0,1g de amostra que são colocadas em cápsulas de estanho, introduzidas no aparelho.

A quantificação de cloro nas cinzas e no resíduo carbonoso foi feita por lixiviação e electroforese capilar. A lixiviação foi feita de acordo com a norma EN 12457-2. As amostras foram moídas até ficarem com uma granulometria reduzida (~250µm), tendo sido de seguida colocadas em contacto com o lixiviante (água-10l/kg±2%) durante 24h com agitação. Após este período procedeu-se à filtração em vácuo (filtro de 0,45µm). A fracção líquida foi, posteriormente submetida a electroforese capilar.

2.3-Combustível

Para a realização da parte experimental foram utilizados dois materiais (combustíveis) distintos, carvão e resíduos. O carvão é proveniente de Espanha, mais concretamente da região de Puertollano e foi escolhido por dois motivos principais: em primeiro lugar por estar disponível nas instalações do INETI e em segundo lugar devido à sua composição, nomeadamente teor em cinzas, enxofre e azoto que, justifica a realização do estudo sem apresentar riscos de corrosão e degradação dos equipamentos.

Os resíduos utilizados correspondem a uma fracção de R.S.U. e são basicamente madeira proveniente de podas e de mobiliário (com e sem tinta), papel, cartão e plástico (nomeadamente Polietileno e Polipropileno). Estes materiais foram recolhidos nas instalações da Tratolixo em Trajouce e foram alvo de selecção apertada uma vez que não interessavam, quer por questões operacionais, quer por questões de contaminação e corrosão de equipamentos, materiais com partes metálicas, colas e materiais contaminados com alguns produtos químicos (por exemplo embalagens de detergentes).

Os resíduos após um período de secagem ao ar de cerca de 30 dias, nas instalações da Tratolixo, foram posteriormente destroçados num moinho Fritsch Pulverisette 19 até atingirem uma dimensão uniforme de 6mm. De seguida procedeu-se à realização da mistura 50% de biomassa, 15% de plásticos e 35% de papel, posteriormente densificada, num pelletizador FT 300 da Tenchini, obtendo-se *pellets* com 15×6 mm (C.D.R-5).

O carvão, por seu turno, não sofreu nenhum tipo de pré-tratamento especial, tendo sido apenas seco ao ar e peneirado aproveitando-se a fracção entre 1 e 2,5mm.

2.3.1-Análises do Combustível

Os métodos utilizados na caracterização do carvão e dos resíduos foram os mesmos, e são apresentados no Quadro 2.7.

Quadro 2.7-Métodos seguidos para a análise imediata e elementar do combustível.

Parâmetro	Método
Humidade a 105°C	NP 4323-B
Cinzas a 750°C	ASTM D 3174
Materiais Voláteis a 900°C	NP 3423
Carbono Fixo (Cálculo)	ASTM D 3172
Poder Calorífico Superior	ASTM D 5865
Poder Calorífico Inferior	ASTM D 5865
Carbono	ASTM D 5373
Azoto	ASTM D 5373
Hidrogénio	ASTM D 5373
Enxofre	ASTM D 4239
Cloro	ASTM E 776-87 ^(*) ; ASTM D 4208-88 ^(**)

(*)-C.D.R., (**)Carvão

No Quadro 2.8 apresentam-se os resultados das análises imediata e elementar de cada fracção de R.S.U., realizadas no L.C.C. e L.C.I. do D.E.E.C.A./INETI.

Quadro 2.8—Caracterização das várias fracções dos resíduos utilizadas.

Parâmetro	Plástico		Madeira		Papel +Cartão	
	Base Húmida	Base Seca	Base Húmida	Base Seca	Base Húmida	Base Seca
Humidade (%m/m)	0,1	0,0	7,9	0,0	6,1	0,0
Cinzas (%m/m)	0,2	0,2	2,0	2,2	8,7	9,3
Material Volátil (%m/m)	99,7	99,8	72,2	78,4	73,1	77,8
Carbono Fixo (%m/m)	0,0	0,0	17,9	19,4	12,1	12,9
P.C.S. (kJ/kg)	46470	46517	17790	19316	15594	16607
P.C.I. (kJ/kg)	43388	43434	16432	18049	14366	15456
C (%m/m)	85,8	85,9	45,9	49,8	41,4	44,1
H (%m/m)	14,3	14,3	6,3	6,8	5,7	6,1
N (%m/m)	0,1	0,1	0,6	0,7	0,3	0,3
O (%m/m)	0	0	37,1	40,2	37,5	39,9
S (%m/m)	<0,2	-	0,1	0,2	0,2	0,2
Cl (%m/m)	0,02	0,02	0,06	0,07	0,08	0,09

Tendo em atenção o quadro anterior apresenta-se de seguida um quadro síntese (Quadro 2.9) com a caracterização dos C.D.R. densificados (50% madeira, 15% plásticos e 35% de papel e cartão).

Quadro 2.9- Caracterização do C.D.R.

Parâmetro	Base Húmida	Base Seca
Humidade (%m/m)	6,1	0,0
Cinzas (%m/m)	4,1	4,3
Carbono Fixo (%m/m)	13,2	14,04
Material Volátil (%m/m)	76,6	81,6
P.C.S. (kJ/kg)	21323	22708
P.C.I. (kJ/kg)	19531	20963
C (%m/m)	50,3	53,6
H (%m/m)	7,3	7,8
N (%m/m)	0,4	0,5
O (%m/m)*	31,6	33,7
S (%m/m)	0,12	0,13
Cl (%m/m)	0,06	0,07

2.3.2-Carvão

As análises, ao carvão, foram realizadas nos mesmos laboratórios e utilizando os mesmos métodos do que no caso dos resíduos pelo que se apresenta apenas o quadro síntese.

Quadro 2.10- Caracterização do Carvão Puertollano.

Parâmetro	Base Húmida	Base Seca
Humidade (%mm)	2,2	0,0
Cinzas (%mm)	34,6	35,4
Carbono Fixo (%mm)	38,0	38,9
Material Volátil (%m/m)	25,2	25,8
P.C.S. (kJ/kg)	20015	20465
P.C.I. (kJ/kg)	19168	19205
C (%m/m)	51,7	52,9
H (%m/m)	3,5	3,6
N (%m/m)	1,37	1,4
O (%m/m)*	5,7	5,8
S (%m/m)	0,85	0,87
Cl (%m/m)	0,04	0,04

(*)-Calculado por diferença

2.4-Definição dos Ensaios

A definição dos ensaios assentou em premissas pré estabelecidas, tendo em atenção as características da instalação experimental, nomeadamente a sua dimensão. Assim definiu-se um caudal de alimentação de combustível, independentemente da mistura utilizada, de 5g/min (s.s.c.), o caudal de vapor foi fixado em 5g/min e o caudal de azoto foi mantido constante em 1,4l/min.

Com o auxílio do *software* Combo e tendo em atenção as análises do combustível, apresentadas anteriormente, definiram-se um conjunto de ensaios, que se apresentam no Quadro 2.11, tendo sido definido como padrão uma RE de 0,2, uma temperatura de 850°C e uma alimentação de 70% de C.D.R. e 30% de carvão.

O primeiro efeito a ser estudado foi o efeito da adição de carvão, variando entre 0% e 100% de carvão. Os ensaios foram todos realizados a 850°C, com uma RE de 0,2 e um caudal de vapor de 5g/min.

Para o estudo do efeito da temperatura foi usada uma mistura de 70% de C.D.R. e 30% de carvão dando-se assim primazia ao C.D.R.. Todos os parâmetros foram mantidos constantes. O estudo deste parâmetro é de extrema importância, devido ao facto das principais reacções de gasificação serem endotérmicas.

Com o objectivo de estudar o efeito do oxigénio como agente oxidante, definiram-se ensaios, onde se variou a RE entre 0 e 0,6, mantendo-se o caudal de vapor e a temperatura constantes. A mistura utilizada foi novamente a mistura 70% de C.D.R. e 30% de carvão, tendo-se mantido o caudal de alimentação constante.

O efeito do vapor foi estudado para uma mistura de 100% de C.D.R. e 0% de carvão e uma temperatura de 850°C variando-se o caudal de vapor entre 0 e 6.78g/min e o caudal de O₂ na razão inversa.

Para averiguar a repetibilidade, realizaram-se ensaios com a mistura 70% de C.D.R. e 30% de carvão, com um caudal de vapor de 5g/min, uma RE de 0,2 e um caudal de combustível de 5 g/min (s.s.c).

Quadro 2.11-Lista de ensaios realizados.

Efeito	Mistura	RE	Temperatura (°C)	Caudal Comb.(g/min)	Caudal O ₂ (g/min)	Vapor (g/min)
Combustível	R100C0	0,2	850	5,57	1,78	5,00
	R70C30	0,2	850	6,11	1,96	5,00
	R50C50	0,2	850	6,54	2,10	5,00
	R30C70	0,2	850	7,02	2,26	5,00
	R0C100	0,2	850	7,91	2,55	5,00
Temperatura	R70C30	0,2	900	6,11	1,96	5,00
	R70C30	0,2	850	6,11	1,96	5,00
	R70C30	0,2	800	6,11	1,96	5,00
	R70C30	0,2	750	6,11	1,96	5,00
RE	R70C30	0,0	850	6,11	0,00	5,00
	R70C30	0,2	850	6,11	1,96	5,00
	R70C30	0,4	850	6,11	3,93	5,00
	R70C30	0,6	850	6,11	5,89	5,00
Vapor	R100C0	0,0	850	5,57	0,00	6,78
	R100C0	0,2	850	5,57	1,78	5,00
	R100C0	0,4	850	5,57	3,58	3,21
	R100C0	0,8	850	5,57	6,78	0,00
Repetibilidade	R70C30	0,2	850	6,11	1,96	5,00
	R70C30	0,2	850	6,11	1,96	5,00
	R70C30	0,2	850	6,11	1,96	5,00

O tempo médio de cada ensaio foi de 35 minutos, sendo que as amostras de resíduo carbonoso e cinzas de ciclone, bem como de condensados são respeitantes à totalidade do ensaio. A amostragem de gás para posterior análise em cromatografia gasosa, afim de determinar a composição do gás, é feita sensivelmente a meio de cada ensaio, quando as condições são estacionárias, durante cerca de 6 minutos.

Capítulo III

3-Apresentação e Discussão dos Resultados Experimentais

Após apresentação de um estudo de repetibilidade, apresentam-se, em duas partes, os resultados obtidos. Na primeira, apresentam-se resultados relativos às características do gás produzido enquanto combustível, ou seja composição, poder calorífico, conversão energética e volume. Na segunda parte irão ser apresentados resultados relativos à presença de HCl, H₂S e NH₃ na fracção gasosa. Os resultados apresentados são respeitantes a gás seco e sem inertes.

3.1-Repetibilidade dos resultados

O estudo da repetibilidade foi realizado para a mistura R70C30 a 850°C e para uma RE de 0,2.

Considerando que a composição do gás e a sua “qualidade” estão directamente relacionadas, no estudo de repetibilidade, focalizou-se a atenção na composição do gás em termos de espécies químicas presentes, nomeadamente, CO, CO₂, H₂, CH₄ e C_nH_m.

Por outro lado, e uma vez que a concentração de NH₃, H₂S e HCl está relacionada com a quantidade de azoto, enxofre e cloro emitida pelo gasificador, foram consideradas para o estudo de repetibilidade, as massas de N, S e Cl. Relativamente à composição do gás, apresenta-se o Quadro 3.1.

Quadro 3.1-Repetibilidade dos resultados relativos à composição do gás.

Mistura R70C30					
Réplicas	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C _n H _m
1 (%molar)	25,17	39,97	21,47	9,29	4,10
2 (%molar)	27,32	30,03	26,27	11,65	4,73
3 (%molar)	25,76	36,46	24,76	9,05	3,98
Média (%molar)	26,08	35,49	24,17	9,99	4,27
Desv. Padrão	1,11	5,04	2,45	1,44	0,40
Repetibilidade (*)	2,05	9,26	4,50	2,64	0,74
Coef. de Repetibilidade (%)	4,27	14,21	10,15	14,36	9,47

(*)-Calculada para um intervalo de confiança de 95% com t=3,18

Neste estudo, a repetibilidade foi calculada com base na média e no desvio padrão de cada conjunto de três réplicas, para um intervalo de confiança de 95% e um *t* de *Student* de 3,18, variando o seu valor entre os 4,27% e os 14,36%.

Apresenta-se de seguida a Figura 3.1, que ilustra os resultados obtidos para os casos de CO, CO₂, H₂, CH₄ e C_nH_m.

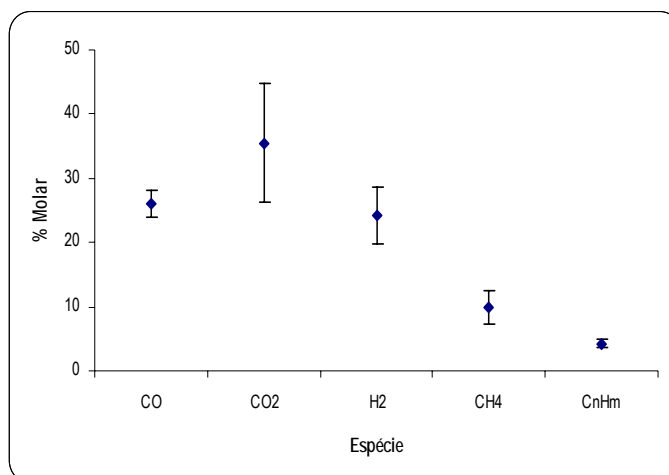


Figura 3.1-Repetibilidade de resultados relativamente a CO, CO₂, H₂, CH₄ e C_nH_m, com a mistura R70C30.

A análise dos resultados indica que o CO₂ foi a espécie que apresentou maior desvio relativamente à média, muito embora o CH₄ e H₂ também apresentem um desvio considerável. A principal explicação reside na dificuldade sentida em manter a RE constante (variou entre 0,2 e 0,26), fundamentalmente por questões relacionadas com o caudal de alimentação do combustível e agentes de gasificação ao reactor.

De qualquer forma, considera-se que globalmente os resultados apresentam repetibilidade, o que confere algum grau de certeza no que diz respeito aos resultados obtidos.

No que diz respeito ao azoto, enxofre e cloro, apresentam-se de seguida, no Quadro 3.2, os resultados obtidos.

Quadro 3.2-Repetibilidade dos resultados relativos à presença de NH_3 , H_2S e HCl .

Mistura R70C30			
Réplicas	N	S	Cl
1 (g)	0,70	0,26	0,04
2 (g)	0,97	0,19	0,03
3 (g)	0,95	0,15	0,03
Média (g)	0,87	0,20	0,03
Desv.Padrão	0,15	0,06	0,01
Repetibilidade (%)	0,28	0,10	0,01
Coef. de Repetibilidade (%)	17,22	27,63	19,01

(*)-Calculada para um intervalo de confiança de 95% com $t=3,18$

Tal como na situação anterior, a repetibilidade foi calculada com base na média e desvio padrão de um conjunto de três réplicas, para um intervalo de confiança de 95% e um t de *Student* de 3,18, variando o valor de repetibilidade entre 17,22% para o caso do azoto e 27,63% para o caso do cloro.

Apresenta-se de seguida a Figura 3.2 que ilustra os resultados obtidos para o azoto, enxofre e cloro.

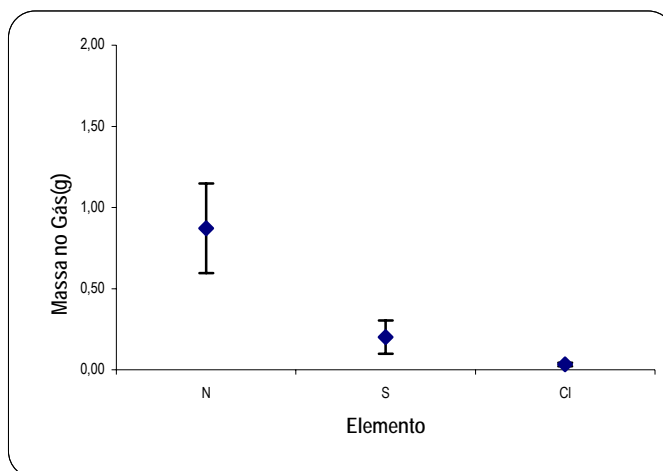


Figura 3.2-Repetibilidade de resultados relativamente a azoto, enxofre e cloro com a mistura R70C30.

Ao contrário da situação em que se estudou a repetibilidade dos resultados relativos à composição do gás, onde as fontes de erro se encontram fundamentalmente associados à alimentação do combustível e dos agentes de gasificação e onde erros de amostragem e de análise são, em princípio, reduzidos, na situação em que se estudou a repetibilidade em termos da concentração de NH_3 , H_2S e HCl , existem, para além de erros associados à operação do gasificador, erros de amostragem e preparação das soluções de recolha, erros de análise, contaminação das amostras e até degradação das mesmas, nomeadamente em situações em que a análise foi realizada posteriormente aos dias do ensaio.

Dos três elementos estudados, e que reflectem as espécies de enxofre, azoto e cloro estudados, o que apresenta maior desvio relativamente à média é o azoto. O principal factor, que explicará tal fenómeno, prende-se com o facto da quantificação ser efectuada por potenciometria, em que para além de erros experimentais (já referidos), está a contaminação da amostra com amoníaco presente na atmosfera.

De qualquer forma, considera-se que, globalmente, os resultados são repetíveis, o que confere algum grau de certeza no que diz respeito aos resultados obtidos.

3.2-Qualidade do Gás

3.2.1-Efeito do Combustível

Para uma RE constante (0,2) e para uma temperatura de 850°C, o aumento da quantidade de carvão na mistura combustível conduziu a um aumento do H₂ (28,3-31,4%) e a um decréscimo do CO (27,1-22,4%). Também o CH₄ e C_nH_m sofreram um decréscimo (10,2-8,1%CH₄, 4,4-1,5%C_nH_m). No que diz respeito ao CO₂ registou-se um aumento da sua concentração no gás com o aumento da quantidade de carvão alimentada (29,9-36,7%), (Figura 3.3).

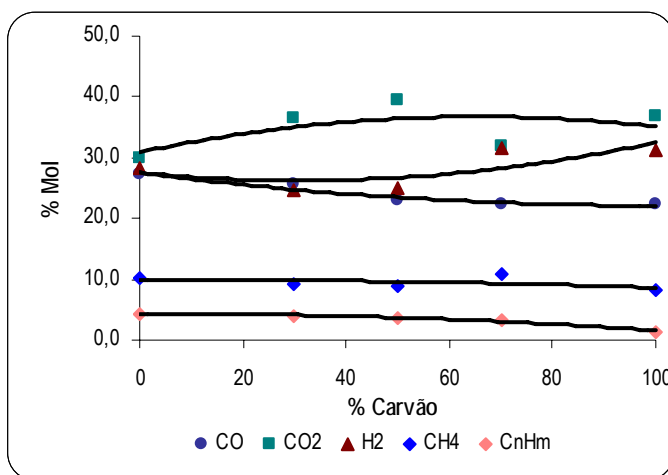


Figura 3.3-Efeito da percentagem de carvão na composição do gás.

Durante a co-gasificação de plásticos e biomassa, utilizando misturas de vapor e ar como agentes de oxidação, em leito fluidizado verifica-se que a presença de plásticos (P.E.) conduz a um aumento dos teores de H₂ e a uma diminuição da concentração de CO. Por outro lado, durante a co-gasificação de carvão com plásticos, nas mesmas condições, o aumento da quantidade de carvão conduz a um aumento dos teores em H₂, CO e CO₂ e uma diminuição da concentração de hidrocarbonetos (Pinto *et al.*, 2002 e André *et al.*, 2002).

Durante a co-gasificação de carvão e biomassa, nas condições mencionadas no parágrafo anterior, verifica-se que o aumento do carvão introduzido no gasificador conduz a um incremento dos níveis de H₂ e uma redução de CO e hidrocarbonetos, enquanto que as concentrações de CO₂ se mantêm sensivelmente constantes (André *et al.*, 2002).

Analisando a Figura 3.3, e tendo em atenção o que foi referido nos últimos parágrafos, parece evidente que a biomassa e o carvão têm um papel preponderante no que diz respeito à composição do gás produzido, muito embora não se possa desprezar a presença de plásticos que terão contribuído para os teores em hidrocarbonetos. Tal verificou-se em especial quando as misturas R100C0 e R70C30 foram utilizadas, tendo sido nesses casos que os níveis de hidrocarbonetos foram mais elevados, possivelmente devido à degradação dos plásticos.

As espécies como H₂, CO e CO₂, parecem ter sido as mais afectadas pela presença de carvão, facto este que conduz à conclusão de que a presença de carvão favorece, possivelmente, reacções que produzem hidrogénio e consomem carbono.

Devido a níveis mais elevados de carbono fixo, a presença de carvão parece favorecer reacções como a *water gas* e *water gas-shift*, nas quais é produzido H₂ à custa do carbono. A reacção *water gas* a partir da reacção entre água e carbono, produz CO e H₂, enquanto na *water gas-shift* o CO é consumido pela reacção com água.



Não é possível desprezar as reacções de oxidação, as quais embora não sendo, certamente, as principais reacções, uma vez que a quantidade de O₂ presente não é significativa, são passíveis de acontecer formando-se CO₂ e CO.



O “equilíbrio” relativo entre estas reacções, bem como uma manutenção das condições experimentais o mais constante possível, variando apenas a alimentação, permite que os níveis das diversas espécies gasosas não sofram variações dramáticas.

A substituição de plásticos por carvão parece ser o principal motivo pelo qual a concentração de hidrocarbonetos é reduzida.

Nas condições experimentais utilizadas, o aumento do teor de carvão conduziu a uma diminuição do poder calorífico (14,0-11,0kJ/Nl), da conversão energética (74,2-40,0%) bem como uma diminuição do volume de gás produzido por grama de combustível (1,2-1,1Nl/g s.s.c.), (Figura 3.4).

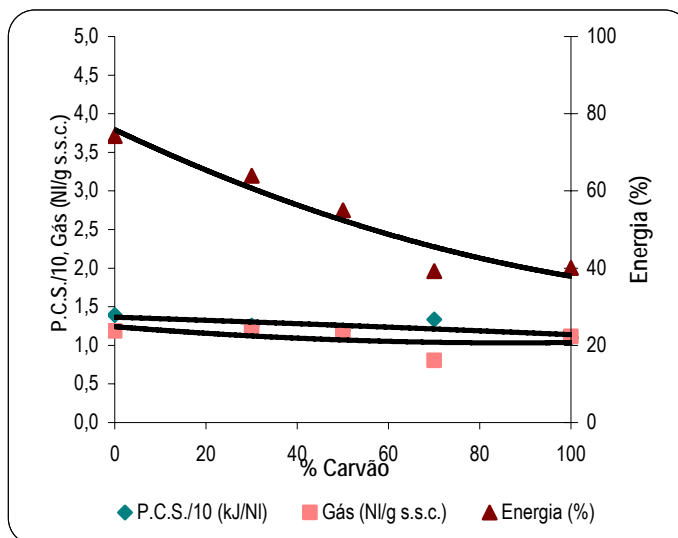


Figura 3.4-Efeito da adição de carvão nos parâmetros da gasificação.

Os parâmetros da gasificação são dependentes da composição do gás que, por sua vez, está intimamente relacionada com as condições de operação do sistema, nomeadamente com o combustível utilizado.

O decréscimo do P.C.S. com o aumento da quantidade de carvão parece de algum modo estar relacionado com a diminuição da percentagem de plásticos e de biomassa alimentados, uma vez que é nas situações onde se utiliza mais plástico, mais madeira e cartão que este parâmetro é mais elevado, estando este facto de acordo com os resultados obtidos por André *et al.*, 2002.

De qualquer forma o P.C.S. não sofreu oscilação significativa com a composição do combustível. Este facto permite, em primeiro lugar, concluir que nas condições operacionais utilizadas, o poder calorífico do gás não é (muito) sensível à composição da mistura combustível, por outro lado pode-se concluir que a quantidade de plástico alimentada é tão reduzida que a sua presença tem uma influência reduzida no P.C.S. do gás produzido, nas condições utilizadas, pois caso contrário a variação seria mais significativa.

A conversão energética, ao contrário do P.C.S. e da produção de gás sofreu uma redução significativa, com o aumento da quantidade de carvão alimentada. A explicação para tal facto residirá no efeito

combinado do aumento do poder calorífico à entrada do gasificador (dependente do caudal de alimentação, tempo de ensaio, composição da mistura e características do combustível) e da diminuição do P.C.S. do gás produzido.

3.2.2-Efeito da Temperatura

Para a mistura R70C30 com a RE de 0,2, constante, o aumento de temperatura entre 750°C e 900°C, conduziu a um nítido aumento na concentração de H₂ (20,2-29,0%) e a um decréscimo na concentração de CO (26,2-23,9%), que é, no entanto, bastante ligeiro entre os 750°C e os 800°C.

No que diz respeito ao CH₄ e C_nH_m, o aumento da temperatura conduziu em ambos os casos a um decréscimo na sua concentração na corrente gasosa (11,7-10,9%CH₄ e 7,2-3,0%C_nH_m). O aumento da temperatura não parece, para esta composição, ter tido um efeito visível na concentração de CO₂, que apresenta constância em termos de concentração, (Figura 3.5).

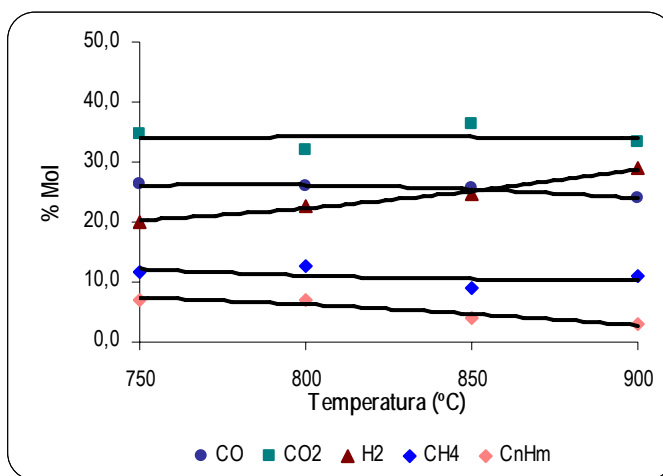


Figura 3.5-Efeito da temperatura na composição do gás para a mistura R70C30.

Os resultados obtidos são semelhantes, em termos de tendências verificadas, aos obtidos para a gasificação de biomassa com ar e vapor por Corella *et al.*, 1991, Wang *et al.*, 1992. Também Franco *et al.*, 2003, obtiveram resultados semelhantes para a gasificação de biomassa e Pinto *et al.*, 2003 para a gasificação de misturas de pinho, plástico e carvão.

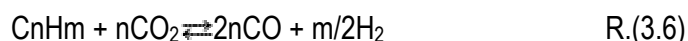
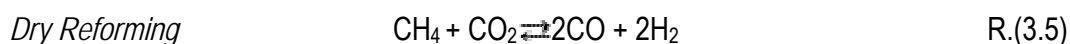
É sabido que a temperatura tem um efeito catalítico, aumentando de um modo genérico a velocidade das reacções químicas. Neste caso concreto a temperatura parece ter um efeito directo nas reacções

de gasificação, oxidação, *steam* e *dry reforming* e no *cracking* dos hidrocarbonetos, que produzem, globalmente, hidrogénio e óxidos de carbono e consomem hidrocarbonetos (Pinto *et al.*, 2003).

Admitindo-se que a reacção *water-gas shift* (R.3.2) tem um papel determinante acima dos 700°C e tendo sido utilizado vapor de água, é expectável que esta reacção tenha grande influência na redução do CO e no aumento do CO₂ e H₂ (Franco *et al.*, 2003).

Certamente que existem outras reacções importantes, tal como referido anteriormente. Este facto é corroborado pela pequena alteração dos teores de CO₂ com a variação da temperatura apresentada no gráfico anterior, indicando que existem reacções que irão consumir parcialmente o CO₂ formado pela reacção *water-gas shift* e pelas sempre presentes reacções de oxidação.

As reacções de *dry reforming*, serão possivelmente outras das reacções presentes e favorecidas com o aumento da temperatura uma vez que consomem hidrocarbonetos e CO₂, produzindo H₂ e CO.



A existência destas reacções e o seu favorecimento com o aumento da temperatura, é comprovada pelos resultados obtidos, em que como foi mencionado, a concentração de H₂ aumenta com a temperatura diminuindo a concentração em CH₄ e C_nH_m.

O facto dos níveis de CO₂ serem sensivelmente constantes permite antever que existe um “equilíbrio” entre as reacções que produzem CO₂ e aquelas que o consomem, ou seja, este aspecto consubstancia não só a existência das reacções referidas como também o facto de que são favorecidas pelo aumento da temperatura.

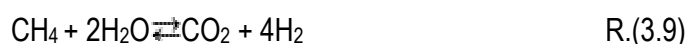
A diminuição dos teores em hidrocarbonetos dever-se-à fundamentalmente à decomposição dos plásticos, que origina parafinas e olefinas que, por sua vez, são degradadas por acção térmica em H₂, CO, CO₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos, justificando-se mais uma vez o aumento dos teores em H₂ e a crescente importância das reacções já mencionadas (Ponzio *et al.*, 2005).

Outra reacção passível de acontecer e que conduziria a uma diminuição de CO₂, e cuja presença e aumento da importância com a temperatura é corroborada pelos resultados experimentais e pelo que

foi mencionado nos últimos parágrafos é a reacção de *Boudouard* (Franco *et al.*, 2003), pela qual o CO_2 reage com o carbono originando CO , que iria reagir posteriormente com vapor de água tal como sugerido anteriormente. A existência e importância desta reacção é confirmada pela diminuição de resíduo carbonoso em 50,1% com o aumento da temperatura dos 750°C para os 900°C , sugerindo um consumo crescente do carbono fixo com o aumento deste parâmetro



O princípio de Le Chatelier, que relaciona o aumento da temperatura com o favorecimento dos reagentes em reacções exotérmicas e com a deslocação do equilíbrio no sentido dos produtos de reacção em reacções endotérmicas, parece poder ser aplicado ao serem consideradas igualmente reacções de *steam reforming* como responsáveis pelo aumento do H_2 e decréscimo de CH_4 (Lv *et al.*, 2004).



Para as mesmas condições descritas anteriormente, o aumento da temperatura conduziu a um decréscimo, embora não muito acentuado, do P.C.S. do gás produzido (15,4-13,0kJ/Nl) e a um aumento da produção de gás por grama de combustível (1,0-1,3Nl/g s.s.c.) e da conversão de energia (61,3-72,3%) com o aumento da temperatura, em especial a partir dos 800°C , (Figura 3.6).

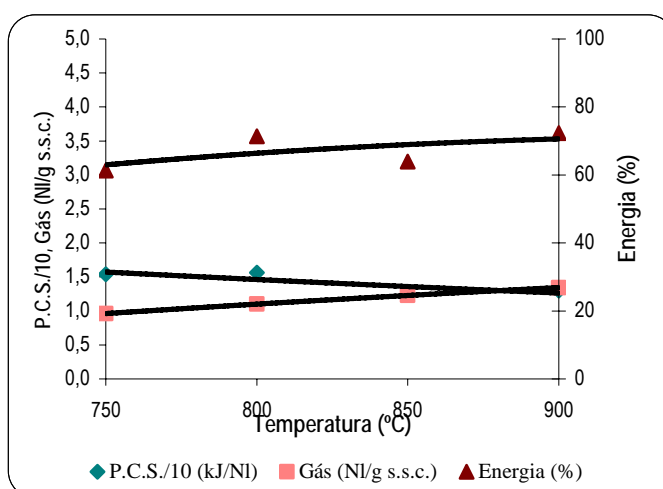


Figura 3.6-Efeito da temperatura nos parâmetros da gasificação para a mistura R70C30.

Os resultados obtidos são semelhantes aos descritos na literatura em especial por Franco *et al.*, 2003, Pinto *et al.*, 2003 e André *et al.*, 2005.

O aumento da produção de gás com o aumento da temperatura pode ser explicado por razões termodinâmicas, uma vez que o aumento da temperatura favorece a produção produtos gasosos durante os passos de pirólise e desvolatilização, bem como durante o *cracking* e *reforming* dos alcatrões e durante as reacções endotérmicas de gasificação do carbonizado (André *et al.*, 2005, Franco *et al.*, 2003, Herguido *et al.*, 1992, Bingyan *et al.*, 1992).

O decréscimo do P.C.S. verificado no gráfico anterior parece estar relacionado, fundamentalmente, com a diminuição da concentração de hidrocarbonetos (Ponzio *et al.*, 2005), possível de constatar pela análise da Figura 3.5.

A conversão energética é um parâmetro que está relacionado com o conteúdo energético do combustível e com o P.C. do gás produzido, bem como com o volume de gás produzido, verificando-se assim que o aumento da conversão energética se deveu, fundamentalmente, à maior produção de gás com o aumento da temperatura (6,1-7,8 NI/min).

3.2.3-Efeito da Razão de Equivalência

O aumento da RE entre 0,0 e 0,6, para a mistura R70C30 conduziu a um nítido aumento da concentração de CO₂ (20,8-74,9%) e a um decréscimo evidente na percentagem de H₂ (35,4-7,3%), bem como de C_nH_m (6,1-2,2%) e de CH₄ (14,7-4,6%). O CO, no intervalo de RE entre 0,0 e 0,2 sofreu um ligeiro aumento (23,0-26,0%), diminuindo para RE>0,2, atingindo uma concentração de 11,0% para uma RE de 0,6, (Figura 3.7).

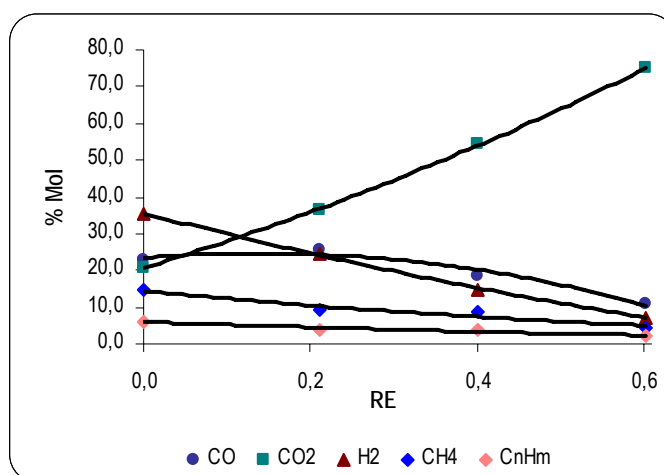


Figura 3.7-Efeito da RE na composição do gás para a mistura R70C30.

Certos autores referem que o aumento do caudal de oxigénio conduz a um aumento dos teores em CO_2 e CO e uma diminuição de H_2 e dos hidrocarbonetos incluindo o CH_4 , na gama de RE (0,0-0,6) (Pinto *et al.*, 2003; André *et al.*, 2005).

Os resultados obtidos são semelhantes aos publicados por Na *et al.*, 2003, que realizaram estudos de gasificação de C.D.R. densificados com oxigénio

O comportamento das várias espécies, que constituem o gás de gasificação, verificado nos ensaios realizados é justificado pela importância crescente, com o aumento do oxigénio, das reacções exotérmicas de oxidação, R.(3.3) e R.(3.4), uma vez que ao ser aumentando o agente oxidante se está a favorecer reacções de combustão. Os resultados demonstram que a oxidação parcial perde importância com o aumento do oxigénio, uma vez que o CO diminui para $\text{RE} > 0,2$.

Foi observado um nítido decréscimo na produção de resíduo carbonoso (63,9%) com o aumento da RE, reflectindo a crescente importância das reacções de oxidação que consomem o carbono do combustível.

Certos autores como Gil *et al.*, 1999, referem que o aumento da RE favorece, por um lado, a oxidação parcial e, por outro, o *steam reforming*, justificando desta forma o decréscimo de hidrocarbonetos. Contudo os resultados obtidos não corroboram uma influência significativa, com o aumento da RE, para a gama estudada, do *steam reforming*, uma vez que os teores de H_2 e de CO diminuem.

Os resultados obtidos embora sejam facilmente explicados tendo em conta as reacções de oxidação, não estão em consonância com alguns autores como Lv *et al.*, 2004 e Wang *et al.*, 1992, que verificaram dois comportamentos diferentes na composição do gás com o aumento da RE entre 0,19 e 0,27. Num estudo relativo à gasificação de biomassa com vapor e ar foi verificado por Lv *et al.*, 2004, que para RE entre 0,19 e 0,23 o aumento da RE tem um efeito positivo, não sendo muito importantes as reacções de oxidação enquanto que para RE entre 0,23 e 0,27 elas ganham importância causando uma degradação do gás enquanto combustível, aumentando os teores em CO₂, e reduzindo a concentração de H₂, CO e dos hidrocarbonetos.

Este “duplo” efeito não é verificado nos resultados apresentados, talvez devido à gama de RE utilizadas nos ensaios ser muito mais alargada e ao facto de se ter utilizado igualmente plástico e carvão para além da biomassa, o que não permitiu verificar as conclusões de Lv *et al.*, 2004.

Embora se tenha controlado a temperatura ao ponto de garantir que era constante em todos os ensaios é possível que em alguns pontos do reactor, o aumento do oxigénio tenha conduzido a um aumento da temperatura e que se tenha verificado um incremento de algumas das reacções associadas ao aumento de temperatura referidas no ponto anterior, que consomem hidrocarbonetos e CO, como é o caso da *water-gas shift*, do *steam reforming* e até mesmo algumas reacções de consumam CO₂ como a reacção de *Boudouard*, contudo não se crê, como referido, que tal tenha importância significativa na composição do gás, em primeiro lugar, devido ao controlo da temperatura de reacção em vários pontos do reactor, e, em segundo lugar, pelo facto dos níveis de oxigénio serem muito elevados.

O aumento da RE, ou seja o aumento do oxigénio para a mistura combustível utilizada e para as condições dos ensaios, conduziu a um evidente decréscimo no poder calorífico do gás (17,2-5,6kJ/Nl) e da conversão energética (81,1-25,1%) enquanto a produção de gás, por grama de combustível, sofreu um ligeiro aumento (1,14-1,2Nl/g s.s.c.) no intervalo de RE 0,0-0,2, diminuindo para RE>0,2 atingindo um valor de 1,1Nl/g s.s.c. para uma RE de 0,6, (Figura 3.8).

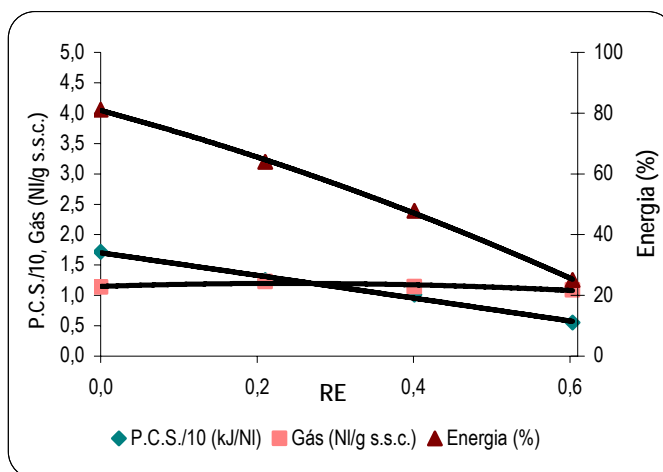


Figura 3.8-Efeito da RE nos parâmetros da gasificação para a mistura R70C30.

A explicação para o decréscimo do P.C.S. com aumento da RE está associada, fundamentalmente ao decréscimo dos teores de hidrocarbonetos no gás que funcionam como reagentes em reacções de oxidação promovidas pela presença de oxigénio, bem como à oxidação de carbono produzindo-se fundamentalmente CO_2 , cujo conteúdo energético é baixo.

Verificou-se que para RE entre 0,0 e 0,2 houve um ligeiro aumento da produção de gás. Tal facto deve-se a que nesta gama de RE os níveis CO_2 e o CO aumentaram mais do que descenderam os níveis das restantes espécies. Contudo para gamas de RE superiores, embora a produção de CO_2 tenha aumentado significativamente, as restantes espécies foram reduzidas de uma forma igualmente significativa justificando-se deste modo o decréscimo na produção de gás.

Associado a estes dois factores, P.C.S e produção de gás, surge a conversão energética que decresceu bastante associada, fundamentalmente, ao decréscimo do P.C.S..

3.2.4-Efeito do Vapor e Oxigénio

A mistura utilizada para o estudo deste efeito foi diferente da utilizada nos restantes ensaios, devido à impossibilidade da realização de ensaios com mais de 50% de oxigénio com a mistura R70C30. Com efeito verificou-se, neste caso, um excesso de produção de cinzas que entupiram todas as tubagens a jusante do ciclone, embora não se tenha verificado produção de alcatrões. Tal poderá ser explicado pela conjugação de dois factores, devido ao facto do carvão conter muito mais cinzas do que os C.D.R. e devido ao facto de se estar muito próximo das condições de combustão.

Para a mistura considerada (R100C0) e para as condições experimentais utilizadas, verificou-se que o aumento do caudal de vapor conduziu a um aumento acentuado na produção de H_2 (12,9-34,0%). Aumentaram igualmente as concentrações de CH_4 e de C_nH_m (8,9-17,0% CH_4 e 2,4-7,3% C_nH_m), mas o CO_2 sofreu um decréscimo acentuado (54,5-20,3%), enquanto que a concentração de CO se manteve sensivelmente constante nos 21,2%. Refira-se contudo que foi atingido um máximo de concentração desta espécie (27,1%) para um caudal de vapor de 4,9g/min, (Figura 3.9).

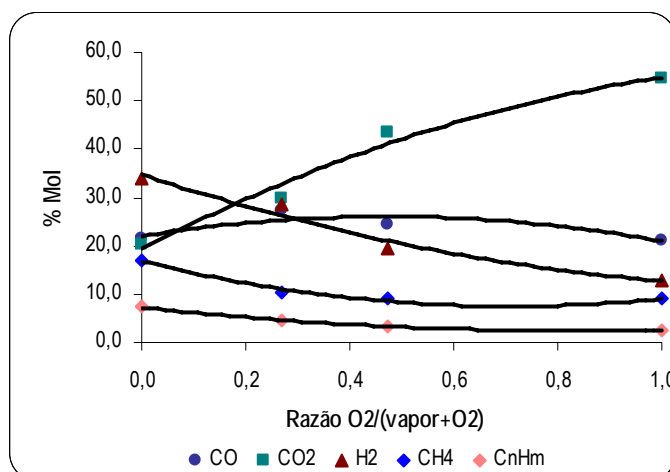
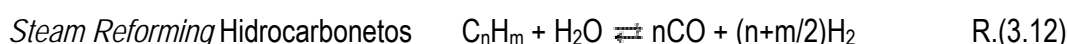


Figura 3.9-Efeito da razão $O_2/(vapor+O_2)$ na composição do gás para a mistura R100C0.

Os resultados obtidos estão em consonância com alguns estudos publicados nomeadamente por Pinto *et al.*, 2003.

As reacções de *steam reforming* dos alcatrões e dos hidrocarbonetos serão em princípio as reacções predominantes com o aumento do vapor, e que justificam um aumento de H_2 . No entanto não se verificou uma redução nos hidrocarbonetos, como seria expectável ao serem consideradas como dominantes as reacções indicadas (Ponzio *et al.*, 2005).



Seria de esperar que a diminuição da importância das reacções de combustão conduzissem igualmente a um decréscimo da concentração de CO . No entanto tal não se verificou, no caso dos resultados obtidos.

Os valores sensivelmente constantes em termos de CO, parecem estar relacionados com um “equilíbrio” entre as reacções de *steam reforming* e a reacção Boudouard, que produzem CO e a redução da importância relativa das reacções de combustão que se traduz numa redução da produção desta espécie, sendo o resultado global um equilíbrio nos valores de CO, mesmo com o aumento da quantidade de vapor introduzida.

A redução na concentração de CO₂ com o aumento da quantidade de vapor, está possivelmente associada, por um lado, à reacção de Boudouard e, fundamentalmente, ao facto das reacções de combustão dos voláteis e do carbono perderem importância com o aumento do vapor e redução do oxigénio.

O comportamento dos hidrocarbonetos apresentado na figura anterior não deverá ser interpretado ou analisado de um modo simplista. Pelas reacções apresentadas anteriormente e tidas como muito importantes em situações em que há um aumento da quantidade de vapor, a concentração de hidrocarbonetos deveria diminuir com o aumento desse parâmetro. No entanto tal não se verifica, admitindo-se que existam pelo menos três razões para tal.

Em primeiro lugar, ao ser introduzida água no gasificador (sob a forma de vapor) irão ser produzidos radicais H, que poderão reagir preferencialmente com o carbono, através de uma reacção conhecida como metanação, originando metano (CH₄).



Em segundo lugar, os resultados apresentados na Figura 3.9, constituem em última análise uma comparação entre situações em que, no limite, é utilizado apenas vapor ou apenas oxigénio. Assim, o aumento de hidrocarbonetos com o vapor deverá ser analisado em termos relativos e de comparação com situações onde a quantidade de oxigénio é superior à de vapor. Nessas situações as reacções de combustão são predominantes, consumindo-se hidrocarbonetos, aumentando o vapor e diminuindo o oxigénio estas reacções perderão importância (como já referido), significando, isto, que em termos comparativos os teores em hidrocarbonetos aumentam.

Por último, e associado aos dois pontos anteriores, importa considerar que as reacções de *reforming*, referidas anteriormente, poderão não ter sido suficientes para consumir todos os hidrocarbonetos

formados, devido ao facto da mistura combustível ter na sua composição 15% de plásticos, que poderão ter produzido muitos hidrocarbonetos.

Para a mistura utilizada e para as condições experimentais já referidas, o aumento do vapor conduziu a um aumento do P.C.S. do gás produzido (9,4-18,5kJ/Nl), um muito ligeiro aumento da produção de gás por grama de combustível (1,0-1,3Nl/g s.s.c.) assim como a um aumento da conversão energética (44,3-100%), (Figura 3.10).

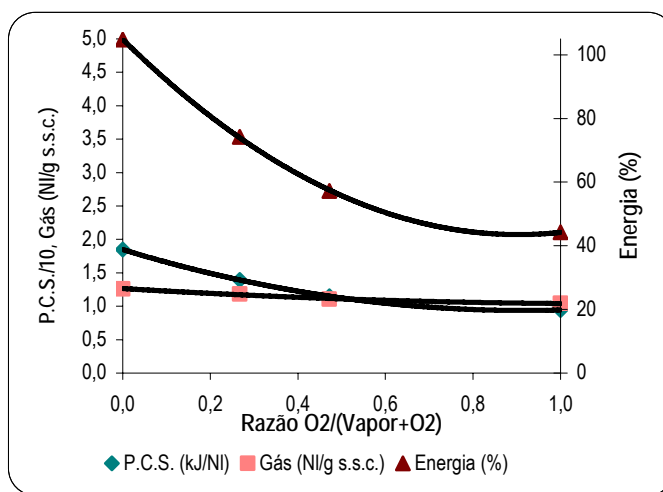


Figura 3.10-Efeito da razão O2/(vapor+O2) nos parâmetros da gasificação para a mistura R100C0.

O ligeiro aumento do poder calorífico deverá estar associado ao aumento dos teores em CH_4 , C_nH_m e H_2 com o aumento da quantidade de vapor. Por outro lado, o aumento da produção de H_2 , CH_4 , C_nH_m e uma constância na produção de CO , terão compensado o decréscimo de produção de CO_2 , resultando num ligeiríssimo aumento da produção de gás.

A conversão energética, surge associada aos dois parâmetros referidos no parágrafo anterior e ao P.C. do combustível alimentado, pelo que o aumento do P.C.S, da produção de gás e a diminuição do conteúdo energético alimentado ao reator, contribuíram para o aumento da conversão energética.

3.3-Formação de Amoníaco

3.3.1-Efeito do Combustível na Variação dos Teores de NH_3

O aumento da quantidade de carvão conduziu a um aumento dos teores em NH_3 na fase gasosa, tendo-se verificado um aumento de 2443 ppmv, no ensaio R100C0, para 6476 ppmv, no ensaio R0C100, (Figura 3.11).

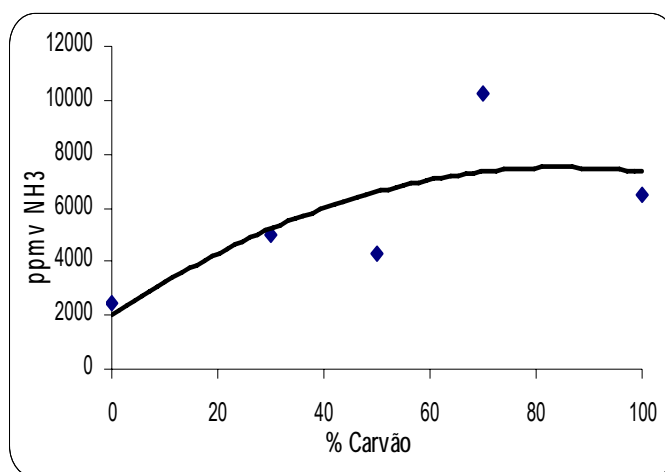


Figura 3.11-Efeito da adição de carvão na concentração de NH_3 no gás.

Como se pode verificar pela comparação dos Quadros 2.9 e 2.10, os teores em azoto no carvão são superiores aos do C.D.R. justificando-se assim o aumento da concentração de NH_3 com o aumento da quantidade de carvão introduzida na alimentação, em detrimento do C.D.R..

Os resultados experimentais confirmam assim as teorias e resultados de vários autores nomeadamente Zhou *et al.*, 2000, Leppälahti *et al.*, 1995 e Amure *et al.*, 2003, que relacionam os teores de azoto no combustível com a produção de NH_3 , durante a gasificação.

Um aspecto bastante curioso e de grande importância quando se encara a necessidade de remoção de amoníaco da corrente gasosa, é o facto de que grande parte de NH_3 que sai com o gás ter ficado retido nos condensados, após o arrefecimento do mesmo. Os resultados obtidos apontam para que em toda a gama estudada a percentagem de NH_3 condensada varie entre 94,3% e 97,7% do total produzido enquanto que a fracção não condensada representa apenas 2,3% e 5,7% de todo o NH_3 produzido, (Figura 3.12).

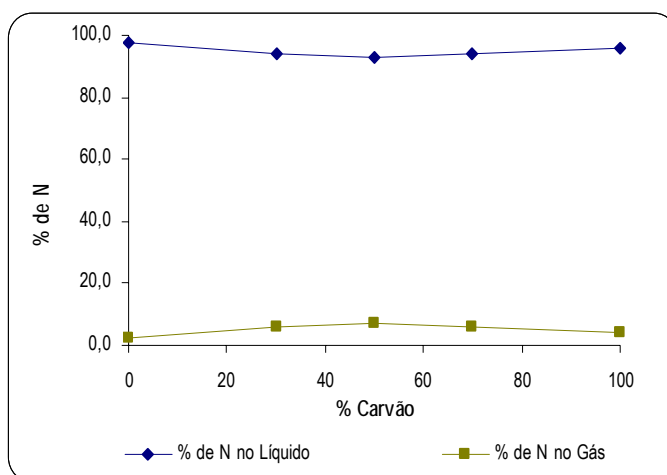


Figura 3.12-Distribuição do azoto entre a fase gasosa e a fase líquida.

Os ensaios realizados permitem verificar, ainda, que o aumento dos teores em carvão conduzem a uma redução da conversão de azoto em NH_3 , tendo-se registado uma diminuição de 41,0% para 21,6%. Foi simultaneamente verificado um aumento da retenção de enxofre nos sólidos (ciclone e resíduo carbonoso) até um valor de 48,9% (não considerando o ensaio R30C70, uma vez que o valor é desfasado dos restantes), (Figura 3.13).

Sabendo-se que existem diferenças entre as estruturas de azoto na biomassa e no carvão, será possível justificar o aumento da retenção de azoto na matriz sólida precisamente através dessa diferença.

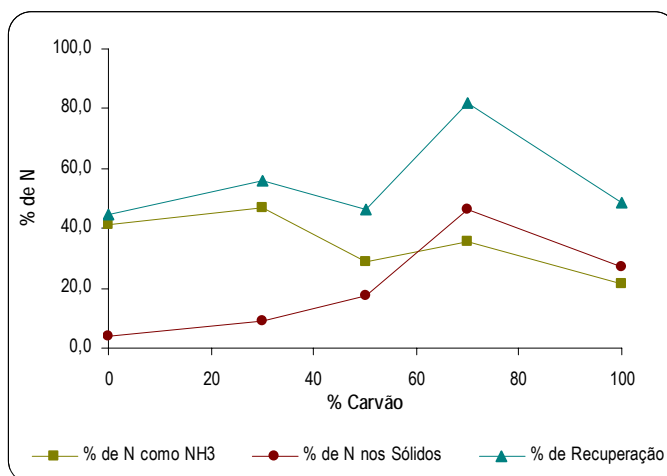


Figura 3.13-Distribuição de azoto pelas várias fracções.

Os resultados apresentados, na Figura 3.13, parecem contrariar os resultados de Van der Drift *et al.*, 2001, que indicam uma conversão de azoto em NH_3 na ordem dos 60%, bem como os resultados

apresentados por Zhou *et al.*, 2000, que indicam que 90% do azoto da biomassa é convertido em NH_3 e N_2 , muito embora não se tenha quantificado o N_2 presente no gás.

Os resultados confirmam os dados apresentados no ponto 1.6.1 da presente dissertação, onde é referido que a conversão em NH_3 é superior quando o combustível é biomassa, por contraponto às situações onde é usado carvão.

A justificação para este comportamento poderá estar nas diferentes formas sob as quais o azoto se encontra no combustível sólido. Enquanto que no carvão as estruturas de azoto dominantes são as heteroaromáticas, na biomassa o azoto encontra-se fundamentalmente sob a forma de biopolímeros (Tian *et al.*, 2005†).

Embora a taxa de recuperação de azoto se situe entre os 45% e os 56% (à excepção do ensaio R30C70) e considerando-se igualmente que o restante azoto poderá ser encontrado fundamentalmente como HCN , N_2 e eventualmente sob a forma de óxidos, é difícil prever se o NH_3 será a principal espécie de azoto presente no gás, em especial nas situações onde foram utilizadas maiores quantidades de carvão (>50%) uma vez que a conversão de azoto em NH_3 foi relativamente baixa

3.3.2-Efeito da Temperatura na Variação dos Teores de NH_3

A variação da temperatura entre 750-900°C, para a mistura R70C30, conduziu a uma diminuição da concentração de NH_3 , no gás produzido, de 7706 ppmv para 2617 ppmv, (Figura 3.14).

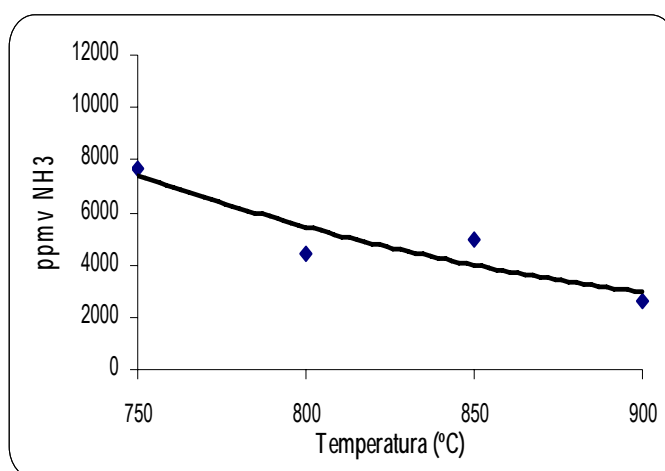


Figura 3.14-Efeito da temperatura na concentração de NH_3 no gás.

Os resultados obtidos e apresentados na Figura 3.14, confirmam estudos e previsões de outros autores nomeadamente, Gangwal *et al.*, 2000, Liu *et al.*, 2003, Wang *et al.*, 2003 e Zhou *et al.*, 2000, que indicam um decréscimo da concentração de NH_3 no gás com o aumento da temperatura.

Amure *et al.*, 2003, entre outros, referem que o NH_3 começa a ser formado aos 500°C , atingindo um máximo aos 700°C , diminuindo a sua concentração em seguida, com o aumento da temperatura. Muito embora as gamas de temperatura utilizadas não permitam confirmar na totalidade esta teoria, verifica-se que no intervalo de 750°C a 900°C , a temperatura mais baixa é aquela à qual foi produzida maior quantidade de NH_3 , facto que não nega, antes pelo contrário, os dados apresentados por Amure *et al.*, 2003.

A explicação para a tendência apresentada na Figura 3.14 poderá ser encontrada no facto da decomposição termodinâmica de NH_3 ser endotérmica, pelo que o aumento de temperatura, em especial na gama $600\text{-}900^\circ\text{C}$, é passível de favorecer tal fenómeno (Gangwal *et al.*, 1999).

Tal como na situação na qual foi estudado o efeito do carvão, verifica-se novamente que a maioria do NH_3 produzido fica retido nos condensados, muito embora para a temperatura de 750°C a diferença não seja significativa (54,2% é retido nos condensados e 45,9% fica no gás), (Figura 3.15).

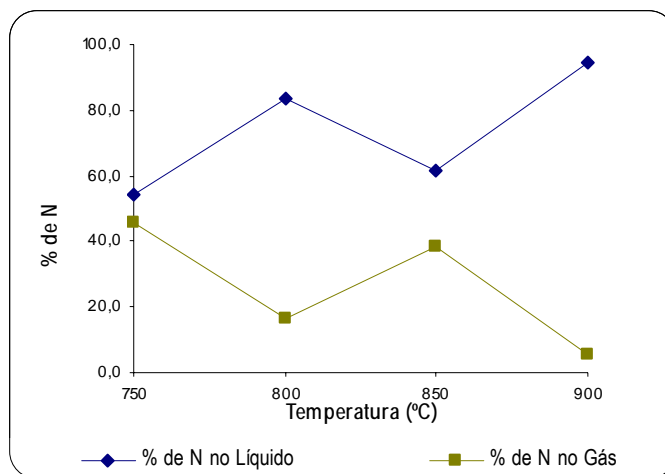


Figura 3.15-Distribuição do azoto entre a fase gasosa e a fase líquida.

Amure *et al.*, 2003, referem, como foi mencionado anteriormente, que a baixas temperaturas a maioria do azoto é retido nos líquidos e nos sólidos e que a temperaturas superiores a 900°C aumenta a proporção de gases com azoto. Os resultados experimentais apontam para a confirmação da afirmação

anterior, pois muito embora não tenham sido estudadas temperaturas superiores a 900°C, as tendências apresentadas parecem apontar nesse sentido, (Figura 3.16).

A Figura 3.16 permite avaliar, por um lado a percentagem de azoto no combustível que é convertido em NH_3 , e verificar, por outro, se o amoníaco é ou não a principal espécie gasosa de azoto presente no gás.

A conversão de azoto em NH_3 sofre um decréscimo com o aumento de temperatura, passando dos 57,0%, quando a temperatura foi de 750°C, para 27,1% nos 900°C. Confirmam-se assim as tendências decrescentes, relativamente à conversão, verificadas por Zhou *et al.*, 2000 durante a gasificação de biomassa com oxigénio. Tal facto poderá eventualmente ser devido ao aumento da temperatura promover o consumo do carbonizado.

De um modo mais específico, a redução dos teores de azoto nos sólidos poderá estar relacionada com o aumento das reacções de reforming dos voláteis e da degradação térmica, com o aumento da temperatura, originando-se radicais H que reagem com o carbonizado, produzindo NH_3 .

No que diz respeito à predominância ou não do NH_3 , os resultados obtidos para a mistura e condições utilizadas, demonstram que para baixas temperaturas (750°C), o NH_3 será, claramente, o principal gás de azoto produzido. Com o aumento da temperatura a predominância do NH_3 vai sendo reduzida até que a 900°C esta não será a principal espécie de azoto no gás, uma vez que a conversão de azoto em NH_3 é apenas de 27,1% e a percentagem retida nos sólidos é de 4,9% significando que 68,0% do azoto que entrou com o combustível, se encontra sob outra forma.

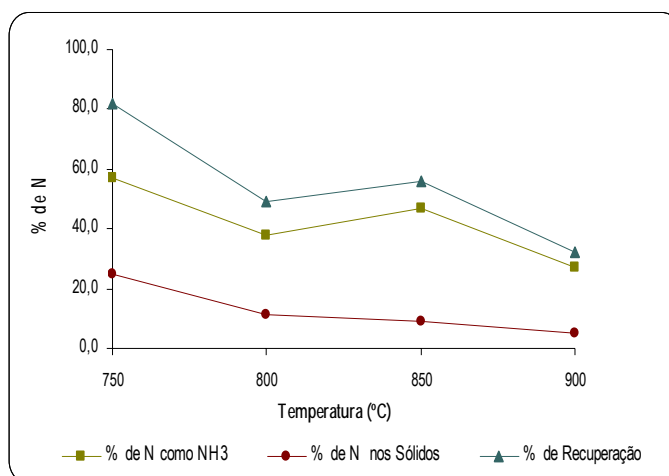


Figura 3.16-Distribuição de azoto pelas várias fracções.

Embora não se tenham realizado quantificações de N_2 , crê-se, com base nos resultados de Zhou *et al.*, 2000, que o decréscimo em NH_3 se traduza num incremento da concentração de N_2 no gás de gasificação. Os autores mencionados referem ainda que a conversão de NH_3 em N_2 com o aumento da temperatura é o processo termoquímico dominante que condiciona o “destino” do azoto do combustível, não se dando assim importância à formação de HCN e NO, que segundo os mesmos autores representam menos de 1% das espécies de azoto libertadas durante a gasificação de biomassa com oxigénio.

3.3.3-Efeito da RE na Variação dos Teores de NH_3

O aumento da RE entre 0,0 e 0,6, situação a que corresponde um aumento do caudal de oxigénio utilizado de 0,00g/min até 5,97g/min, traduziu-se, para a mistura estudada, num decréscimo da concentração de NH_3 no gás de 4142 ppmv para 1906 ppmv, (Figura 3.17).

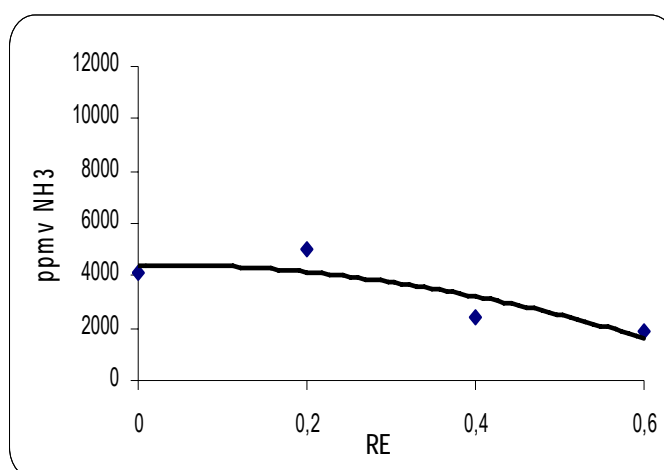


Figura 3.17-Efeito da RE na concentração de NH_3 no gás.

O decréscimo verificado confirma assim os resultados publicados por autores como Zhou *et al.* e Liu *et al.*, 2003, que para a gasificação de diversos tipos de combustível verificaram o mesmo tipo de comportamento.

A RE é, de um modo sucinto, a razão entre a quantidade de agente oxidante (nomeadamente oxigénio) e de combustível. À medida que este parâmetro tende para a unidade, significa que maiores quantidades de agente oxidante estão a ser introduzidas no sistema. Neste sentido, o aumento do oxigénio favorece reacções de oxidação, o que, no caso do azoto, significa uma redução da concentração de espécies reduzidas e um incremento das espécies oxidadas.

Para a maioria dos ensaios, à excepção daquele onde foi utilizada uma RE de 0,6, existe uma maior percentagem de NH_3 nos condensados do que no gás (Figura 3.18), muito embora na situação onde não foi utilizado oxigénio os valores sejam muito semelhantes. No intervalo de RE entre 0,0 e 0,2 a fracção que ficou retida nos condensados passou de 51,5% para 61,6% enquanto a que ficou na forma gasosa foi reduzida de 48,5% para 38,5. Para $\text{RE} > 0,2$ a concentração de NH_3 na fase líquida e gasosa sofreu oscilações significativas, apresentando tendências opostas, uma vez que para uma RE de 0,6 se obteve mais NH_3 na fase líquida, 53,9%, do que na fase gasosa.

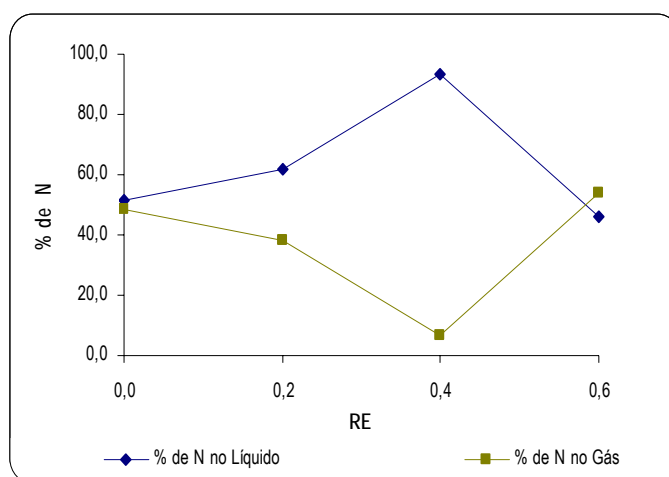


Figura 3.18-Distribuição do azoto entre a fase gasosa e a fase líquida.

O aumento da RE conduziu a uma diminuição da conversão de azoto em NH_3 , passando de 36,3% quando não foi utilizado oxigénio para 16,0% para uma RE de 0,6, muito embora para uma RE de 0,2 se tenha atingido uma conversão de 47,1%. Este decréscimo verificado, está de acordo com os resultados de Zhou *et al.*, 2000, que durante a gasificação de biomassa registaram uma diminuição da conversão de N-combustível em NH_3 de 97,6% para 67,8%.

Quanto ao facto do NH_3 ser a espécie de azoto predominante no gás os resultados indicam para as situações onde foram utilizadas RE de 0,0 e 0,2, o amoníaco pode ser a principal espécie de azoto presente no gás, uma vez que a percentagem de azoto não quantificada se situou entre os 40,4% e os 44,1% respectivamente. Para $\text{RE} > 0,2$, sabendo que as percentagens de azoto não quantificadas de azoto se situaram nos 77,0% e 80,9% é pouco provável que o NH_3 seja predominante.

O facto de se favorecerem reacções de oxidação com o aumento do oxigénio, leva a considerar a hipótese que o decréscimo de NH_3 se traduza num incremento de espécies oxidadas, como o NO.

Verifica-se igualmente uma redução da quantidade de azoto retido na fracção sólida, (Figura 3.19). Tal facto dever-se-à em princípio ao favorecimento de reacções de oxidação do carbonizado.

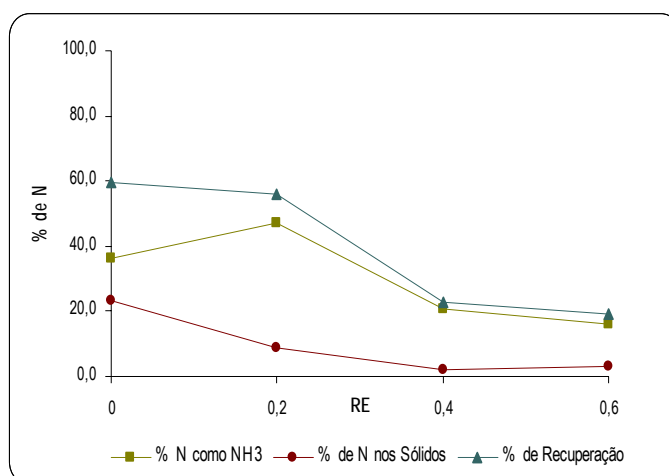


Figura 3.19-Distribuição de azoto pelas várias fracções.

Zhou *et al.*, 2000, referem que o efeito da RE na gama 0,18-0,32, não tem uma influência muito visível na concentração de NH₃ na corrente gasosa, durante a gasificação de biomassa. Muito embora as gamas de RE utilizadas na realização dos ensaios tenham sido diferentes, os resultados mostram que para RE baixas a variação dos teores de NH₃ não é significativa, o que de certa forma, e apesar do combustível sólido utilizado não ser apenas biomassa, parece confirmar os resultados de Zhou *et al.*, 2000.

Os mesmos autores referem que o efeito da RE, na formação de NH₃ é menor do que o efeito da temperatura. Os resultados apresentados demonstram que o aumento da temperatura de 750°C para 900°C conduziu a uma diminuição de 66,0% na concentração de NH₃ na corrente gasosa e que o aumento da RE entre 0,0 e 0,6 reduziu em 54,0% a concentração de NH₃. Verificou-se, assim que, para as condições estudadas, o NH₃ é mais sensível à temperatura do que à RE.

3.3.4-Efeito do Vapor na Variação dos Teores de NH₃

Os ensaios realizados com a mistura R100C0 demonstram que o aumento da quantidade de vapor favorece a formação de NH₃, uma vez que a sua concentração passou de 588 ppmv, quando não foi utilizado vapor, para 4162 ppmv quando foi utilizado apenas vapor com um caudal de 6,8g/min (razão O₂/(vapor+O₂)=0,0), (Figura 3.20).

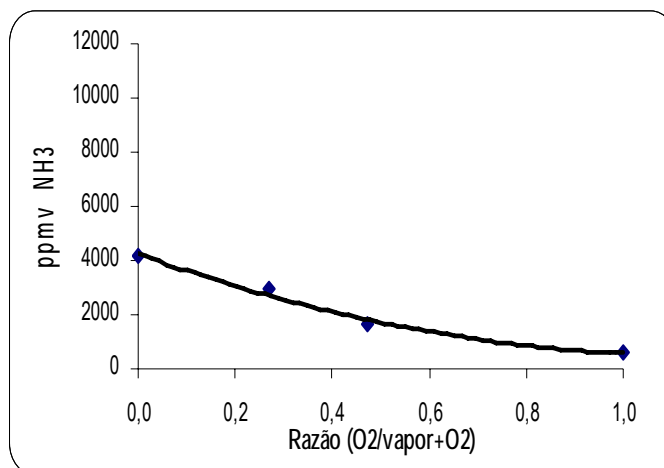


Figura 3.20-Efeito do vapor. na concentração de NH₃ no gás.

Os resultados obtidos estão de acordo com as previsões de Tian *et al.*, 2005[†], que apontam para um aumento da produção de NH₃, com o aumento do vapor. Este comportamento é justificado através da existência de radicais H, que irão reagir com o N-carbonizado.

Para valores extremos de vapor (sem vapor e apenas vapor), verifica-se, na Figura 3.21, que a maioria do NH₃ formado não ficou retido nos condensados. Se, na situação em que foi utilizado apenas oxigénio, a diferença entre o que condensou e o que não condensou foi mínima, na situação em que apenas foi utilizado vapor, 64,7% do NH₃ ficou na forma gasosa e apenas 35,3% condensou, verificando-se comportamentos opostos nas tendências das curvas.

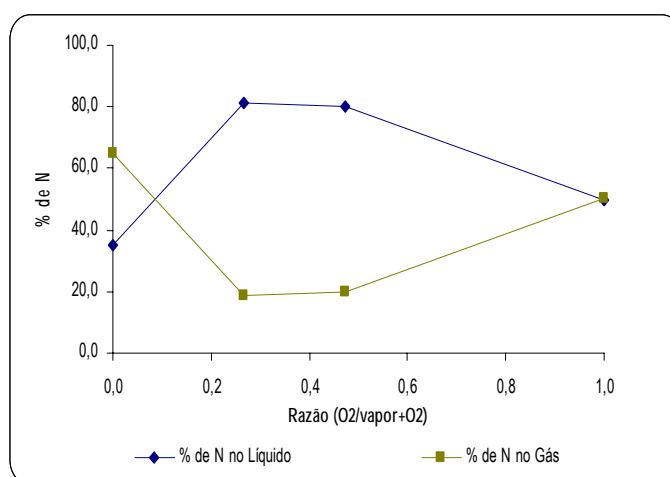


Figura 3.21-Distribuição do azoto entre a fase gasosa e a fase líquida.

A conversão de azoto em NH₃ e a percentagem de recuperação aumentaram de modo semelhante com o aumento do vapor, enquanto a percentagem de azoto retido nos sólidos se manteve

sensivelmente constante aumentado de uma forma mais significativa com o aumento do caudal de vapor, de 4,87g/min para 6,80g/min, ou seja diminuição da razão $O_2/(vapor+O_2)$ de 0,27 para 0,0.

A presença de vapor contribui para a formação de radicais H que irão reagir com o carbonizado, diminuindo a quantidade de azoto na fracção sólida e aumentando-se assim a produção de NH_3 .

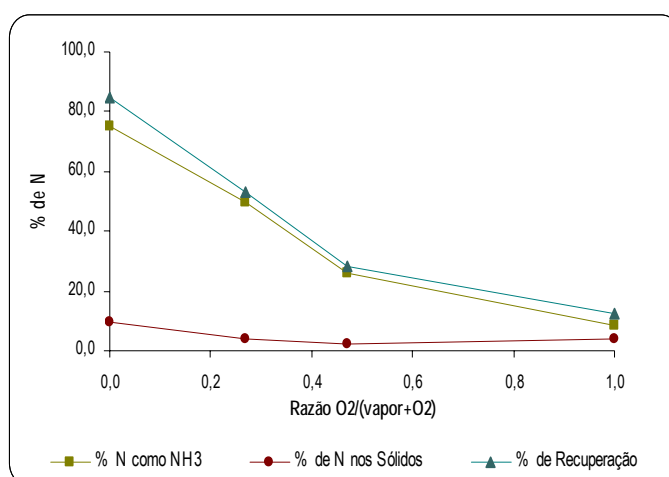


Figura 3.22-Distribuição de azoto pelas várias fracções.

Considerando que a percentagem de azoto que ficou retida nos sólidos e a conversão de azoto do combustível em NH_3 , (Figura 3.22), pode admitir-se que para baixas quantidades de vapor (razão entre 0,47-1,0) dificilmente o NH_3 será a principal espécie de azoto no gás. Se paralelamente for considerado que para pequenas quantidades de vapor existem grandes quantidades de oxigénio (de uma forma relativa) poder-se-á dizer, com algum grau de segurança, que, nessas circunstâncias, as espécies oxidadas serão predominantes.

Quando se utilizam caudais superiores de vapor (razão >0,47) considerando que entre 53,3% e 84,7% do azoto à entrada foi recuperado como NH_3 e como estando retido na fase sólida, é possível afirmar com alguma certeza que o amoníaco é a espécie de azoto dominante no gás produzido. Tal dever-se-á, como já referido, ao facto de existirem radicais H que irão reagir com o azoto, originando NH_3 .

3.4-Formação de Sulfureto de Hidrogénio

3.4.1-Efeito do Combustível na Variação dos Teores de H₂S

O aumento da quantidade de carvão alimentada conduziu a um aumento da emissão de enxofre sob a forma de H₂S com o gás de gasificação. O teor em H₂S no gás aumentou de 231 ppmv quando apenas se utilizou C.D.R., para 1968 ppmv, (Figura 3.23).

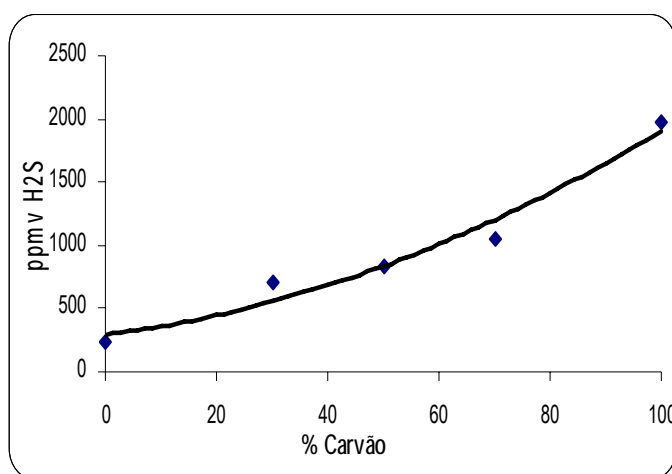


Figura 3.23-Efeito da adição de carvão na concentração de H₂S no gás.

O aumento de H₂S com o aumento da quantidade de carvão, atingindo um máximo para a mistura R0C100, está relacionado com os teores de enxofre dos C.D.R. e do carvão utilizados, justificando-se o comportamento apresentado no gráfico anterior, pelo facto do teor em enxofre no carvão (0,87%-base seca) ser superior ao teor de enxofre nos C.D.R. (0,13%-base seca).

Os resultados obtidos estão em perfeita consonância com os apresentados pelos diversos autores referidos no ponto 1.6.2 da presente dissertação. Confirmam-se assim os estudos de Kuramochi *et al.*, 2005, que estabelecem uma relação entre os teores de enxofre no combustível e a concentração de H₂S no gás de gasificação.

Os resultados demonstram, que, para as condições utilizadas e independentemente da adição de carvão, a maioria do enxofre que sai com o gás de gasificação não fica retida nos condensados, (Figura 3.24). Embora se tenham registado oscilações, verifica-se que o aumento da quantidade de carvão conduz a um aumento da quantidade de enxofre no gás (71,5% quando não é alimentado

carvão e 86,2% quando não é alimentado C.D.R.), e a um decréscimo da quantidade de enxofre na fase líquida (de 28,5% para 13,8%).

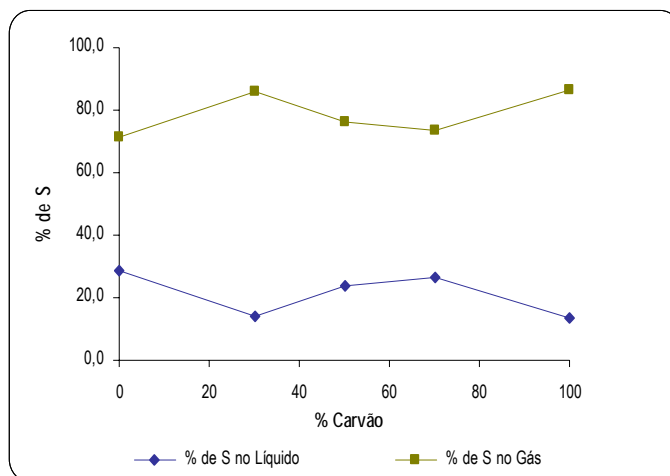


Figura 3.24-Distribuição de enxofre entre a fase gasosa e a fase líquida.

Com a substituição de C.D.R. por carvão verificou-se um decréscimo da conversão de enxofre em H_2S de 31,0% para 24,1%, (bem como um decréscimo na conversão de enxofre em sulfatos, passando dos 12,3% quando apenas foram utilizados C.D.R., para 3,9% quando apenas foi utilizado carvão).

Paralelamente, a esta situação, verificou-se um aumento da retenção de enxofre na fase sólida, (Figura 3.25), de 11,4% para 33,2%, muito embora no ensaio R30C70 se tenha atingido uma retenção de 46,0%, como resultado directo da retenção de enxofre na fase sólida, verificou-se que o aumento da quantidade de carvão, embora tenha conduzido a uma menor conversão de enxofre em H_2S e em sulfatos, se traduziu num aumento da taxa de recuperação de enxofre de 54,7% para 61,2%.

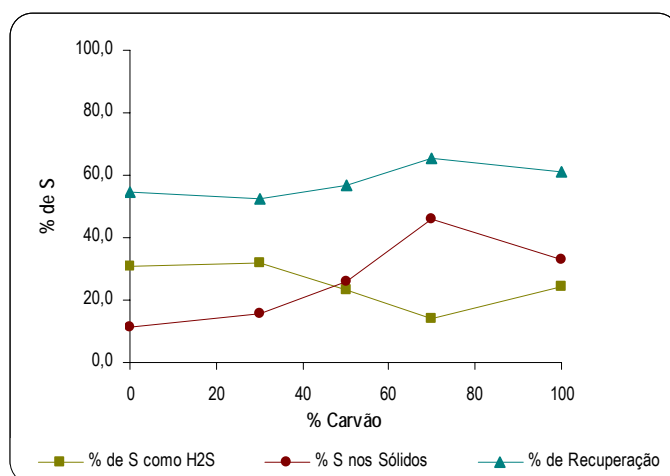


Figura 3.25-Distribuição de enxofre pelas várias fracções.

O comportamento descrito anteriormente e apresentado na figura anterior, é justificado pelas diferenças relativas à forma como o enxofre se encontra ligado ao combustível.

Khan, 1989, relacionou a distribuição do enxofre nos produtos de desvolatilização de carvão com as diferentes formas sob as quais pode ser encontrado o enxofre. Nesta lógica, o autor refere que o enxofre presente nos sólidos está relacionado com o enxofre pirítico do carvão, que o H_2S está relacionado com o enxofre orgânico, enquanto que o enxofre presente nos líquidos está relacionado com o enxofre total.

Embora as taxas de recuperação se situem em todas as situações acima dos 50%, não é possível concluir se o H_2S é a principal espécie gasosa de enxofre presente no gás. Esta impossibilidade é justificada por dois motivos principais. Em primeiro lugar, devido à conversão de enxofre em H_2S ser relativamente reduzida e, em segundo lugar, devido ao facto de não se ter realizado uma quantificação de espécies como óxidos de enxofre e CS_2 .

3.4.2-Efeito da Temperatura na Variação dos Teores de H_2S

Para a mistura utilizada, R70C30, o aumento da temperatura conduziu a dois comportamentos distintos. Para o intervalo 750–800°C verificou-se um decréscimo da concentração de H_2S de 773 ppmv para 426 ppmv, enquanto que para temperaturas superiores se registou um aumento da concentração desta espécie atingindo-se os 722 ppmv para a temperatura de 900°C, (Figura 3.26).

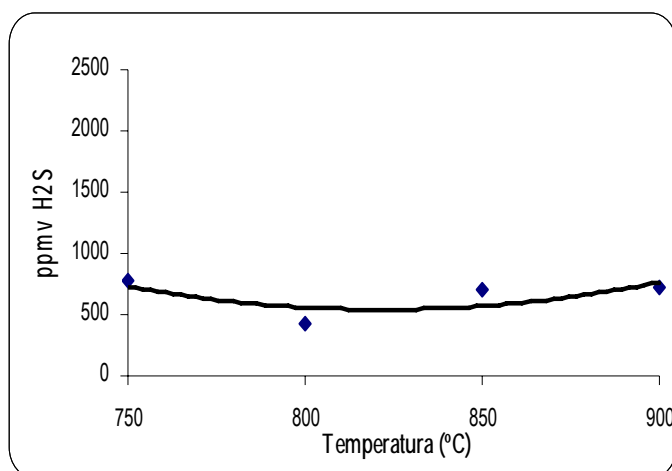


Figura 3.26-Efeito da temperatura na concentração de H_2S no gás.

Kuramochi *et al.*, 2005, referem que o aumento da temperatura conduz a um aumento da concentração de H_2S no gás produzido (1.6.2), pelo que os resultados obtidos estão apenas parcialmente de acordo com os resultados obtidos pelos autores mencionados.

A tendência crescente da concentração de H_2S no gás produzido, verificada entre os 800 e os 900°C, poderá ser justificada através de um aumento da libertação de voláteis com o aumento da temperatura. No entanto esta tendência não foi verificada para temperaturas inferiores a 800°C, nomeadamente no intervalo 750–800°C, podendo estar na base deste fenómeno vários motivos.

A reacção de enxofre com compostos metálicos e/ou a formação de óxidos e carbonatos metálicos que actuariam como adsorventes do H_2S formado parecem ser as melhores explicações, uma vez que a reacção de H_2S com CO e/ou CO_2 , que seria uma possibilidade e poderia igualmente justificar o decréscimo da sua concentração, não é corroborada pelos resultados obtidos e apresentados na Figura 3.5, uma vez que a concentração destas espécies não sofre uma redução significativa com o aumento da temperatura. A formação de óxidos de enxofre, embora fosse também uma possibilidade, não será favorecida uma vez que a RE utilizada (0,2) é reduzida.

A retenção de enxofre na fase sólida justificaria, eventualmente, o decréscimo da concentração de H_2S na corrente gasosa. No entanto, os resultados obtidos relativos à presença de enxofre na fase sólida, que serão apresentados na Figura 3.28, parecem não corroborar esta explicação.

Independentemente da temperatura, a maioria do enxofre à saída do gasificador fica na fase gasosa, (Figura 3.27), embora se verifique, contudo, um aumento da fracção gasosa com o aumento da temperatura de, 76,1% para 89,5%, em especial a partir dos 800°C. Comportamento inverso foi registado para o enxofre que fica retido na fase líquida, passando dos 23,9% para 10,5%.

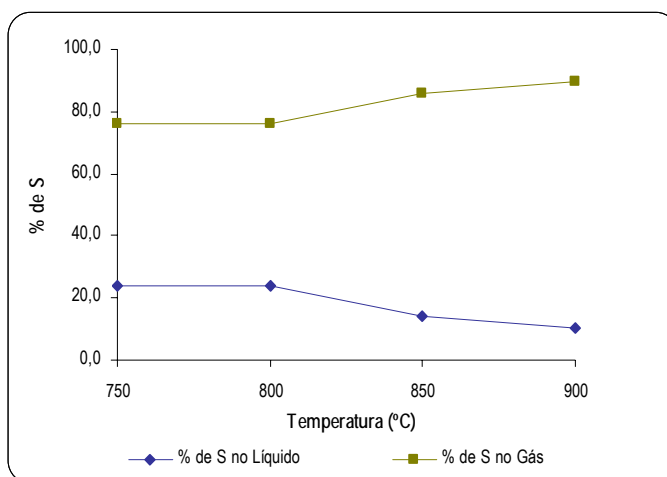


Figura 3.27-Distribuição de enxofre entre a fase gasosa e a fase líquida.

Com o aumento da temperatura, registou-se um decréscimo da retenção de enxofre na fase sólida de, 29,2% para 8,0%, (Figura 3.28). Por outro lado, a conversão de enxofre do combustível em H_2S sofreu um decréscimo no intervalo de temperatura entre 750°C e 800°C, passando dos 27,2% para os 17,1%, aumentando para temperaturas superiores, atingindo-se os 35,5% nos 900°C. Comportamento idêntico foi verificado para a taxa de recuperação do enxofre.

Autores como Kuramochi *et al.*, 2005, referem que, para baixas temperaturas, a produção de H_2S é mais reduzida, devido à interacção do enxofre com a fracção sólida. Os resultados obtidos parecem confirmar tais observações, uma vez que com o aumento da temperatura se verifica um decréscimo da retenção de enxofre na fase sólida e um aumento da conversão de enxofre em H_2S .

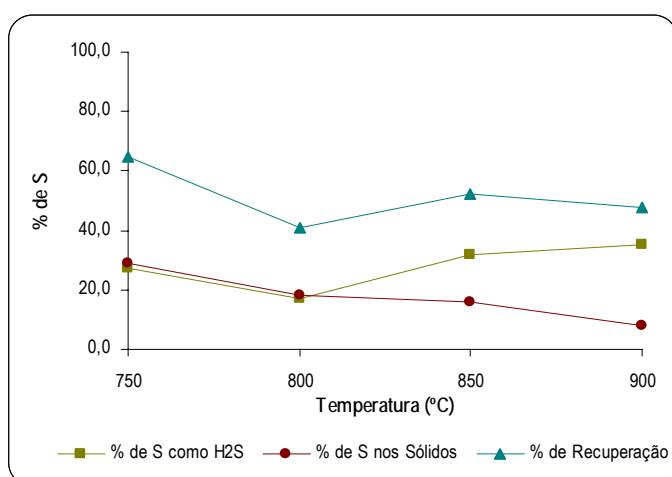


Figura 3.28-Distribuição de enxofre pelas várias fracções.

Para as temperaturas de 850°C e 900°C onde se verificou uma conversão de enxofre do combustível entre 32% e 35,5% e uma taxa de recuperação entre 52,5% e 47,7% e considerando que outras

espécies de enxofre poderão estar presentes, pode-se concluir que dependendo do número e concentração de outras espécies de enxofre o H_2S poderá ser a principal espécie presente no gás.

Para temperaturas inferiores pode-se aplicar o mesmo raciocínio, pois embora se tenha verificado uma redução da conversão de enxofre em H_2S assistiu-se a um aumento da concentração de enxofre ou espécies de enxofre nos líquidos e nos sólidos, sendo o balanço final uma taxa de recuperação idêntica à verificada para as temperaturas de 850°C e 900°C .

3.4.3-Efeito da RE na Variação dos Teores de H_2S

Para a mistura R70C30 o aumento da RE (0,0-0,6) conduziu a um aumento da concentração de H_2S passando de 202 ppmv para 789 ppmv, muito embora para RE superiores a 0,2, haja uma tendência de estabilização, (Figura 3.29).

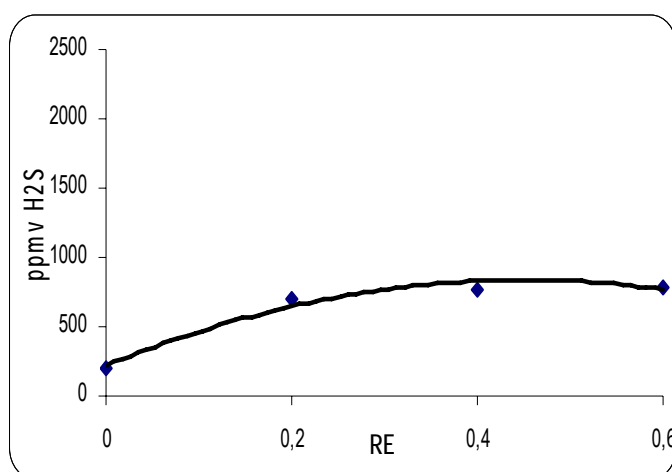


Figura 3.29-Efeito da RE na concentração de H_2S no gás.

Os resultados obtidos estão assim em oposição aos resultados publicados por autores como Nicholls *et al.*, 1989, que indicam que à pressão atmosférica o aumento da RE, ou seja o aumento da quantidade de oxigénio, favorece as reacções de oxidação e, como tal, um aumento de espécies como óxidos de enxofre, em detrimento de espécies reduzidas como H_2S .

É um facto conhecido que a introdução de vapor de água no gasificador conduz a um aumento da produção de NH_3 e HCl , devido à formação de radicais H fruto da dissociação da molécula de água.

Tendo em consideração o parágrafo anterior e assumindo que o vapor tem o mesmo papel no caso do H_2S , a justificação para a tendência crescente na produção de H_2S no intervalo de RE entre 0,0 e 0,2 poderá residir no facto de, nessas situações, o vapor desempenhar um papel mais importante do que o oxigénio (cujas quantidades são reduzidas ou inexistentes nas referidas gamas de RE), onde a formação de radicais H conduz a um incremento da produção de H_2S .

Para $\text{RE} > 0,2$, os resultados demonstram uma tendência de estabilização e não de decréscimo como seria de esperar. Este facto poderá estar relacionado com aspectos vários como a reacção preferencial de oxigénio com o carbono originando CO_2 . Esta hipótese está de acordo com os dados apresentados na Figura 3.7, e com aspectos referidos por Medcalf *et al.*, 1998, que apontam para a possibilidade do SO_2 , formado em situações onde haja mais oxigénio disponível, reagir com H_2 e CH_4 (R. 3.7, 3.8, 3.9) originando-se H_2O , CO_2 , facto este que estará igualmente de acordo com a Figura 3.7.

As reacções indicadas no parágrafo anterior produzem água, cujo efeito seria o aumento do H_2S produzido. Assim, tendo em conta o que foi referido, justificar-se-ia o comportamento apresentado em que, com o aumento da RE a concentração de H_2S sofre um ligeiro incremento tendendo para valores constantes.

Para valores extremos de RE, verificou-se uma maior retenção de enxofre na fase líquida, (Figura 3.30). Mais curioso ainda é que para a RE de 0,0 e de 0,6 as percentagens de enxofre que ficaram retidas na fase líquida e gasosa são praticamente iguais entre si, ou seja, para a RE de 0,0, 45,2% do enxofre que saiu sob a forma de gás ficou retido na fase gasosa e 54,8% na fase líquida e para a RE de 0,6, 43,2% ficou na forma de gás e 56,8% na fase líquida.

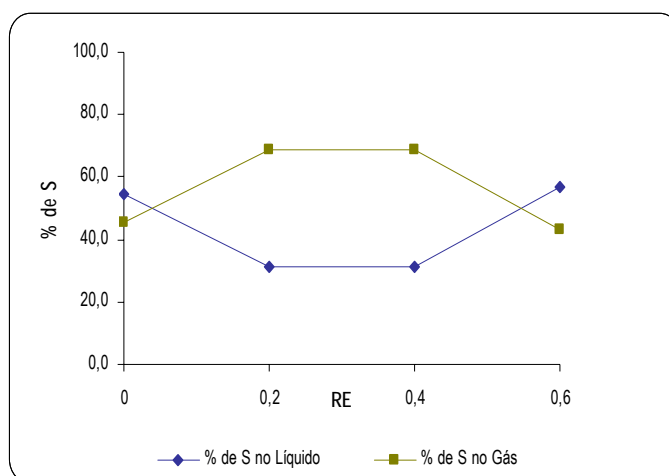


Figura 3.30-Distribuição de enxofre entre a fase gasosa e a fase líquida.

O aumento da RE conduziu a um decréscimo da retenção de enxofre na fase sólida, (Figura 3.31), devido, provavelmente, a um maior “consumo” de voláteis e de carbonizado através de reacções de oxidação que ganham importância com o aumento da RE. Tal facto é corroborado pela menor produção de resíduo carbonoso com o aumento da RE.

Por outro lado, registou-se um aumento da conversão de enxofre do combustível em H_2S , em especial no intervalo de RE entre 0,0 e 0,2. Este aspecto está em contradição, pelo menos parcialmente, com os resultados apresentados por Nichols *et al.*, 1989, que verificaram, durante a gasificação de carvão betuminoso em atmosfera de oxigénio, um decréscimo da conversão, no intervalo RE 0,6 a 1, de 60% para 50%.

Apesar do combustível utilizado ter sido diferente daquele utilizado por Nichols *et al.*, 1989 e da gama de RE ter sido igualmente diferente, poderia ser de esperar um comportamento idêntico ao registado pelos autores referidos. Embora os resultados sejam diferentes, verificou-se um ligeiro decréscimo da conversão de enxofre em H_2S , no intervalo de RE 0,4 a 0,6, de 32,2% para 31,5%, podendo estes resultados indicar uma tendência decrescente para RE elevados, o que estaria de acordo com os resultados de Nichols *et al.*, 1989.

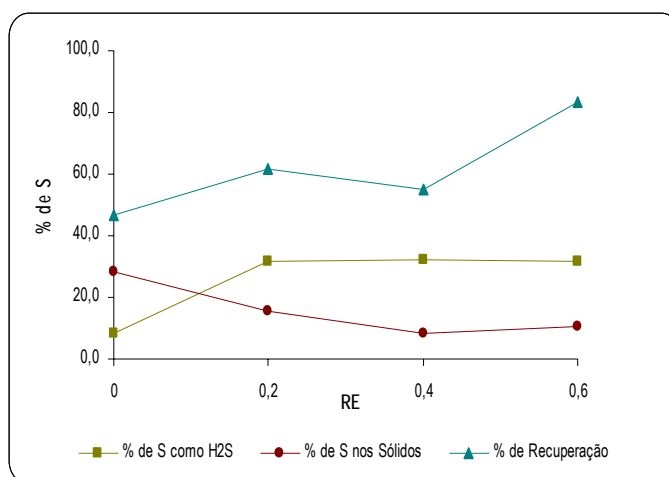


Figura 3.31-Distribuição de enxofre pelas várias fracções.

Considerando as taxas de recuperação, que se situaram sempre acima dos 50%, e com uma tendência crescente, à excepção do ensaio com RE de 0,0 em que a taxa de recuperação foi de 46,8%, bem como a taxa de conversão de enxofre em H_2S (cerca de 32% à excepção do ensaio com RE=0,0), crê-se que, em todas as situações, o H_2S foi a principal espécie gasosa de enxofre, à excepção da situação

em que não foi utilizado oxigénio, uma vez que a taxa de conversão e recuperação é inferior às restantes.

Tal conclusão não corresponde ao que seria expectável, uma vez, que com o aumento de oxigénio, as espécies oxidadas deveriam prevalecer sobre o H_2S e outras espécies reduzidas.

Não deixa de ser curioso que o comportamento verificado, em termos de tendência da concentração de H_2S com o aumento da RE, é idêntico ao verificado por diversos autores, nomeadamente Nichols *et al.*, 1989, a pressões elevadas, 10 atm, em que o enxofre libertado reage com a matriz sólida.

3.4.4-Efeito do Vapor na Variação dos Teores de H_2S

Para a mistura considerada (R100C0), o aumento da quantidade de vapor conduziu a um ligeiro decréscimo da concentração de H_2S no gás produzido passando, dos 274 ppmv para 130 ppmv, (Figura 3.32).

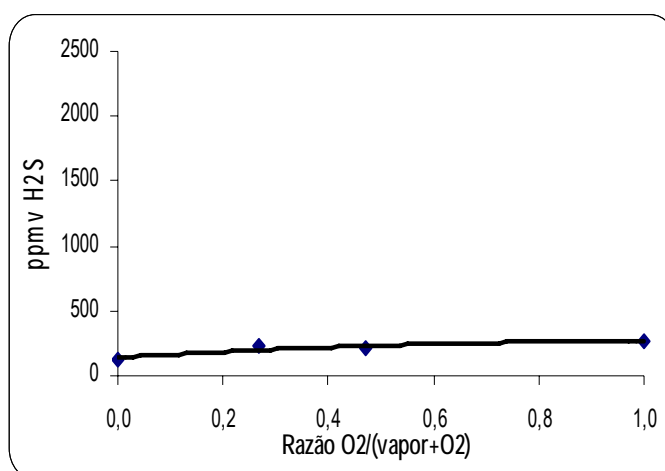


Figura 3.32-Efeito do vapor. na concentração de H_2S no gás.

A reduzida concentração de H_2S em toda a gama estudada, estará directamente relacionada com os baixos teores em enxofre nos C.D.R. (0,12%-base húmida).

A análise dos resultados terá de ser feita em duas fases, tendo em atenção os pontos limite estudados (ausência de vapor e ausência de oxigénio). Em situações onde não foi utilizado vapor, ou em que a quantidade foi muito reduzida, a pequena produção de H_2S está por um lado relacionada com os

baixos teores de enxofre no combustível, como referido anteriormente e, por outro lado, com o facto de que nessas circunstâncias ser provável que as reacções de combustão sejam muito importantes, pelo que se pode admitir que se tenham produzido espécies de enxofre oxidadas em vez de espécies reduzidas, como o H_2S .

Tendo em consideração o que foi referido, seria expectável que o aumento da quantidade de vapor reduzisse a importância das reacções de oxidação e que, portanto, a produção de H_2S aumentasse. No entanto tal comportamento não é suportado pelos resultados experimentais obtidos.

No ponto 3.2.4 foi referida a importância da reacção de metanação, em que os radicais H provenientes da dissociação da molécula de água reagem com o carbono produzindo-se CH_4 . Tendo em atenção este facto justifica-se o facto de que embora exista uma produção de radicais H, eles não sejam fundamentalmente utilizados na produção de H_2S , mas sim de espécies como metano.

Para além dos aspectos mencionados, reduzido teor em enxofre da mistura combustível e importância de outras reacções que irão consumir os radicais H produzidos, existe ainda a possibilidade de ter havido uma retenção de enxofre na fase sólida. Este aspecto é corroborado pela crescente produção de carbonizado com o aumento do vapor e pelo facto de, com o aumento da quantidade de vapor, se ter registado um aumento de retenção de enxofre na fase sólida.

Pode-se concluir, assim, que o vapor poderá ter um de dois efeitos na formação de H_2S durante a gasificação da mistura utilizada para as condições testadas. Ou conduz, de facto, a uma redução da produção de H_2S devido a reacções dos radicais H com o carbono do combustível serem mais importantes, ou, embora possa favorecer a formação de H_2S , favorece igualmente a captura do enxofre pela matriz orgânica do carbonizado, cujo resultado será uma diminuição da concentração de H_2S no gás produzido.

Para toda a gama estudada verificou-se que a maioria do enxofre emitido ficou sob a forma de gás (Figura 3.33), à excepção do ensaio onde foram utilizadas 4,87g/min de vapor (razão $\text{O}_2/(\text{vapor}+\text{O}_2)=0,27$) no qual 52,8% do enxofre ficou nos condensados e 47,2% ficaram no gás.

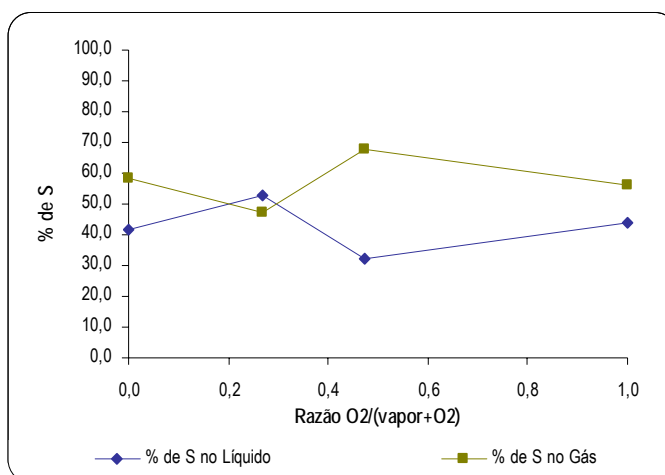


Figura 3.33-Distribuição de enxofre entre a fase gasosa e a fase líquida.

Os resultados obtidos indicam, por um lado, uma tendência decrescente no que diz respeito à conversão de enxofre em H_2S , passando dos 32,5%, quando não foi utilizado vapor, para 18,8% quando apenas foi usado vapor como agente de fluidização e de oxidação. Paralelamente a esta situação, é curioso constatar uma tendência crescente da retenção de enxofre na fase sólida, de 8,0% para 12,7% com o aumento do vapor, havendo uma indicação, de que para quantidades superiores de vapor, a retenção de enxofre nos sólidos seria mais importante do que a formação de H_2S , (Figura 3.34). Este aspecto dá uma indicação clara do favorecimento da reacção do enxofre com a fracção sólida, já mencionada, pelo vapor.

A taxa de recuperação sofreu oscilações significativas, aumentando no intervalo 0,0-0,27, diminuindo para razões superiores voltando a aumentar no intervalo 0,47-1,0.

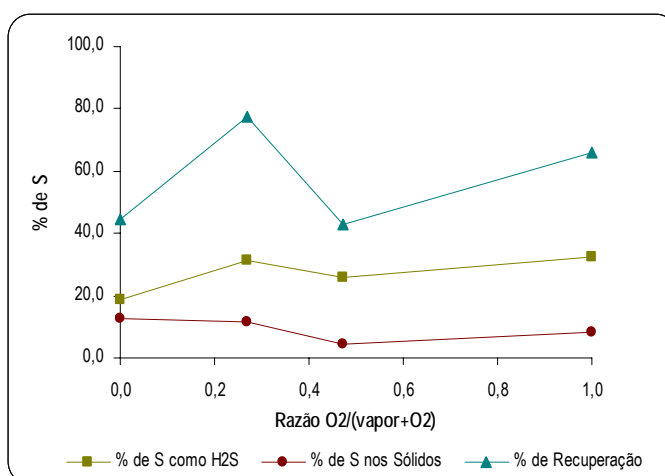


Figura 3.34-Distribuição de enxofre pelas várias fracções.

As grandes variações verificadas na taxa de recuperação de enxofre, dificultam uma possível conclusão relativamente ao facto do H_2S ser ou não a principal espécie de enxofre presente no gás. Tal facto dependerá do número e concentração de outras espécies de enxofre presentes no gás. No entanto para razões de 1,0 e 0,27, tendo em atenção que as taxas de recuperação foram de 77,5% e 65,9% respectivamente, pode-se afirmar que muito provavelmente, nestas situações, o H_2S foi a principal espécie de azoto presente no gás.

3.5-Formação de Cloreto de Hidrogénio

3.5.1-Efeito do Combustível na Variação dos Teores de HCl

A análise dos resultados em termos de cloro terá de ser feita de uma forma mais cuidadosa e com maiores reservas, por dois motivos fundamentais. Por um lado, devido aos reduzidos teores em cloro das fracções combustíveis e por outro, devido à impossibilidade de distinguir sob que forma está o cloro no gás, (muito embora se assuma, como referido, que está todo sob a forma de HCl).

Outro factor importante prende-se com o caudal de gás produzido durante cada ensaio. A variação deste parâmetro influencia a concentração de HCl, assim como influencia a concentração das outras espécies. No entanto, uma vez que o combustível tem uma reduzida concentração em cloro, será expectável que este parâmetro introduza um factor de erro adicional (para além dos erros de amostragem e análise).

O aumento da quantidade de carvão alimentada em detrimento dos C.D.R., conduziu a um ligeiríssimo aumento na concentração de HCl produzido, verificando-se que quando foi utilizado apenas C.D.R. a concentração de HCl foi de 90 ppmv e quando apenas foi alimentado carvão a concentração de HCl passou para 125 ppmv, (Figura 3.35).

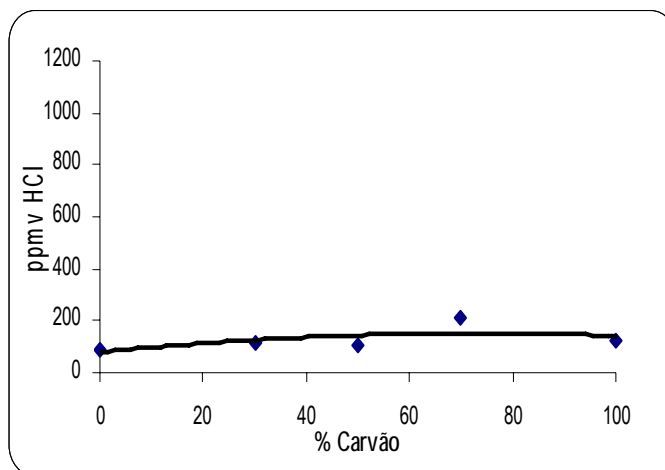


Figura 3.35-Efeito da adição de carvão na concentração de HCl no gás.

Seria de esperar que o aumento da quantidade de carvão conduziria a um decréscimo da concentração de HCl no gás, uma vez que os teores em cloro são mais reduzidos no carvão, em comparação com os C.D.R.. Contudo, tal não se verificou, nos resultados obtidos.

A presença de metais alcalinos no combustível, tais como K e Na, justifica, segundo autores como Wei *et al.*, 2005 e Kuramochi *et al.*, 2005, a não linearidade entre a concentração de cloro no combustível e a concentração de HCl no gás.

Muito embora, não se conheçam os teores destes metais no combustível, poder-se-ia admitir que os C.D.R. apresentem maiores teores em metais alcalinos do que o carvão e que portanto, embora tivessem um maior teor em cloro, o resultado seria uma menor concentração em HCl, uma vez que o cloro reagiria primordialmente com esses metais.

Contudo, embora tal explicação possa ser válida, considera-se que os valores de concentração de HCl no gás são sensivelmente constantes e que, portanto, os resultados apresentados demonstram uma certa independência da concentração de HCl relativamente ao combustível, para as condições utilizadas.

Os resultados demonstram que a maioria do cloro que sai com o gás de gasificação fica retido na fracção líquida, ou seja, condensa, independentemente da mistura utilizada, (Figura 3.36).

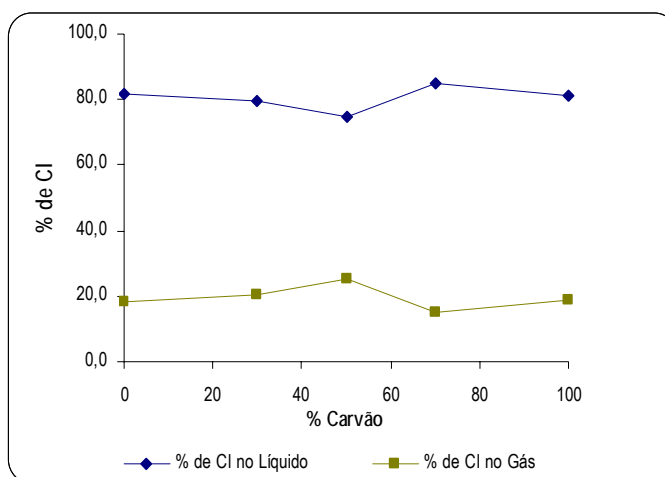


Figura 3.36–Distribuição de cloro entre a fase gasosa e a fase líquida.

No que diz respeito à quantificação do cloro nas cinzas de ciclone e resíduo carbonoso, verificaram-se dois problemas. Por um lado, a quantidade de cinzas obtidas em cada ensaio (independentemente do efeito estudado) foi demasiado pequena (entre 1 e 2g), o que impossibilitou a realização da determinação de cloro por lixiviação. Por outro lado, as quantidades de cloro retidas no resíduo carbonoso demonstraram ser insignificantes e sem qualquer significado em termos de balanços e de análise dos resultados, independentemente da quantidade de carvão utilizado, devido aos baixos teores de cloro na mistura combustível (carvão e C.D.R.).

No Quadro 3.3, apresenta-se a quantidade de cloro retida no resíduo carbonoso.

Quadro 3.3-Cloro no resíduo carbonoso.

	Cl ($\times 10^{-6}$ g)	% Cl
R100C0	0,34	0,00024
R70C30	3,2	0,0025
R50C50	0,43	0,00035
R30C70	1,25	0,0010
R0C100	1,24	0,0011

Tendo em consideração os resultados obtidos, e apresentados no Quadro 3.3, foi tomada a decisão de não se realizar a quantificação de cloro no resíduo carbonoso daqui em diante, uma vez que se considera que os resultados que se obteriam não iriam fornecer nenhum tipo de esclarecimento adicional, pois não teriam qualquer significado. Neste sentido, no subcapítulo referente aos resultados experimentais relativos à formação de cloro, não serão apresentadas as taxas de recuperação de cloro.

3.5.2-Efeito da Temperatura na Variação dos Teores de HCl

Para a mistura e condições utilizadas, o aumento da temperatura entre 750–900°C, conduziu a um decréscimo na concentração de HCl, de 163 ppmv aos 750°C para 99 ppmv aos 900°C, (Figura 3.37).

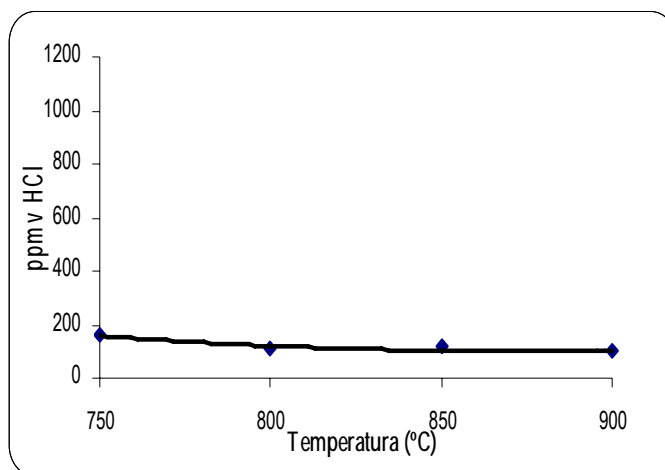


Figura 3.37–Efeito da temperatura na concentração de HCl no gás

Tal como na situação em que foi estudado o efeito do combustível, verifica-se que a temperatura não tem um efeito considerável na concentração de HCl no gás, sendo, possivelmente, as razões para tal comportamento semelhantes às expostas anteriormente (baixo teor em cloro no combustível).

De qualquer forma, existe um aspecto curioso, que se prende com a concentração de HCl ter sido ligeiramente superior a baixas temperaturas, relativamente a temperaturas mais elevadas.

A revisão bibliográfica demonstrou que para baixas temperaturas o cloro do combustível reage, principalmente, com os metais, significando que, a essas temperaturas, a concentração de HCl na corrente gasosa é reduzida. Com o aumento da temperatura verifica-se um aumento da concentração de HCl no gás. Certos autores como Kuramochi *et al.*, 2005 e Wei *et al.*, 2005, chegam mesmo a referir que é a partir dos 830°C que se começa a formar HCl.

Contudo, Kuramochi *et al.*, 2005, referem que a presença de Si e ausência de Al, favorece a formação de HCl, mesmo a baixas temperaturas, uma vez que espécies como $K_2Si_4O_9$ e K_2SiO_3 são mais estáveis do que espécies como KCl, resultando este aspecto num incremento da concentração de HCl.

Embora não se tenha feito uma quantificação de Si e Al nos combustíveis, verifica-se que o material utilizado no leito, areia SP45, apresenta um teor em SiO_2 de 99,5% e de apenas 0,3% de Al_2O_3 . Neste contexto justifica-se o valor de concentração de HCl obtido à temperatura de 750°C.

Os resultados demonstram, novamente, que a maioria do cloro que sai com o gás de gasificação fica retido na fracção líquida, ou seja condensa, independentemente da mistura utilizada, (Figura 3.38).

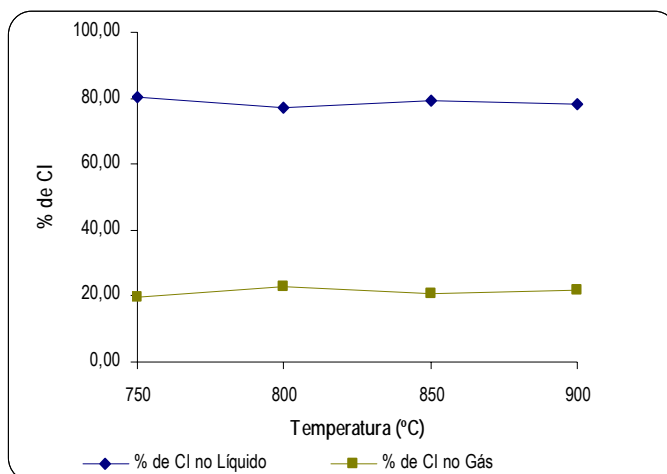


Figura 3.38–Distribuição de cloro entre a fase gasosa e a fase líquida.

3.5.3-Efeito da RE na Variação dos Teores de HCl

O aumento da RE, para as condições estudadas e para o combustível utilizado, conduziu a um aumento da concentração de HCl, passando dos 112 ppmv, quando não foi utilizado oxigénio (RE-0,0), para 243 ppmv (RE-0,6), (Figura 3.39).

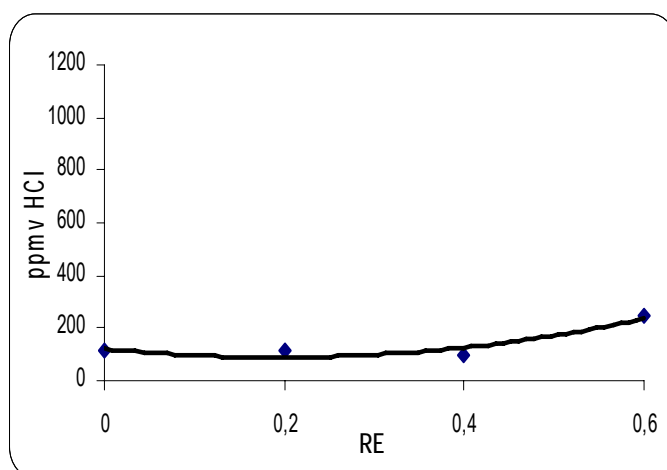


Figura 3.39–Efeito da RE na concentração de HCl no gás.

A revisão bibliográfica demonstrou a grande influência que os metais têm na formação de HCl. A possibilidade de reacção desses metais com o cloro formando-se compostos mais estáveis do que o HCl, será o principal motivo pelo qual a emissão de HCl é afectada.

Os resultados apresentados na figura anterior, que demonstram um aumento na concentração de HCl na corrente gasosa com o aumento da RE, poderão estar relacionados com os metais presentes no combustível, na medida em que com o aumento da quantidade de oxigénio no gasificador, haverá maior probabilidade a formação de óxidos metálicos mais estáveis do que o HCl. Deste modo os metais ficariam ligados ao oxigénio e não ao cloro, conduzindo a um aumento da concentração de HCl no gás produzido.

Independentemente da RE, verificou-se que a maioria do cloro que sai do gasificador condensa, no sistema de arrefecimento do gás, muito embora se tenha registado um aumento da percentagem de cloro condensado com o aumento da RE, em especial para $RE > 0,4$, (Figura 3.40).

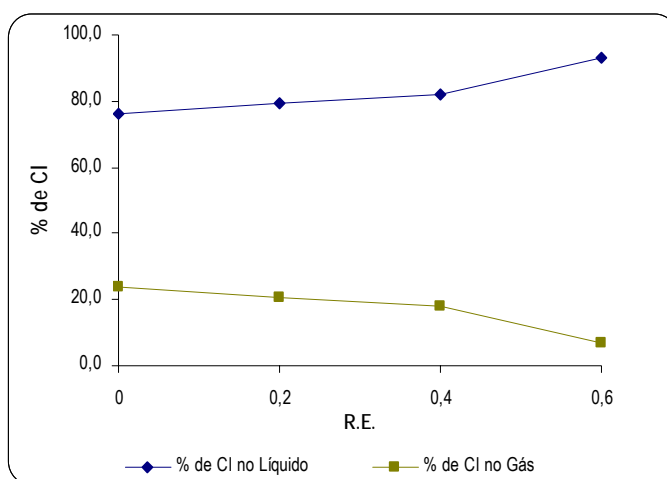


Figura 3.40–Distribuição de cloro entre a fase gasosa e a fase líquida.

3.5.4-Efeito do Vapor na Variação dos Teores de HCl

O aumento da quantidade de vapor não provocou qualquer alteração na concentração de HCl na corrente gasosa, sendo que a concentração desta espécie se manteve constante, em toda a gama estudada, nos 79 ppmv. Muito embora se tenha registado um valor de 124 ppmv, quando se utilizou um caudal de 3,17 g/min de vapor, admite-se que este valor de concentração não deverá ser tomado em atenção, uma vez que não está coerente com os restantes valores obtidos, (Figura 3.41).

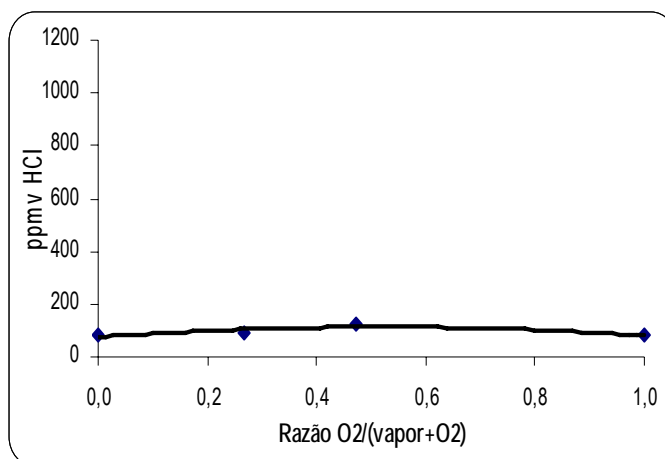


Figura 3.41–Efeito do vapor na concentração de HCl no gás.

Li *et al.*, 2005, referem que a volatilidade do cloro não é dependente da atmosfera, neste sentido os resultados apresentados na figura anterior são perfeitamente justificáveis, no entanto esta explicação choca com os resultados obtidos para o efeito da RE.

Contudo, para os ensaios de efeito de vapor foram utilizados apenas C.D.R., ao contrário dos restantes ensaios onde foi utilizada uma mistura C.D.R com carvão. Tendo em atenção este facto, e a possível presença de metais alcalinos nos C.D.R. com os quais o cloro reagiria, associado à referida independência da volatilidade, do cloro, relativamente à atmosfera, pode-se encontrar uma, possível, explicação para o facto da concentração de HCl ser sensivelmente constante. Tal como nas outras situações verifica-se, independentemente da quantidade de vapor introduzida no sistema, que a maioria do cloro fica retida na fase líquida, muito embora para razões iguais ou superiores a 0,27, ou seja caudais de vapor iguais ou inferiores a 4,87g/min, se registre uma tendência decrescente na fracção de cloro que condensa, (Figura 3.42).

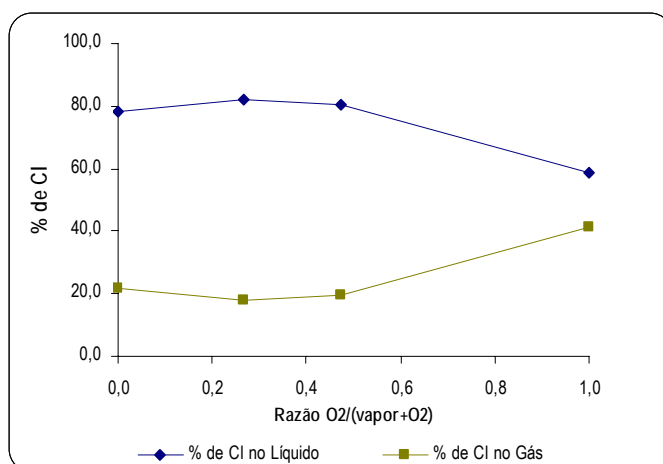


Figura 3.42–Distribuição de cloro entre a fase gasosa e a fase líquida.

Capítulo IV

4.1-Considerações Finais

As quantidades de R.S.U. produzidos em Portugal, o seu potencial energético e a necessidade de encontrar alternativas aos combustíveis fósseis, justificam claramente a utilização destes materiais como recurso energético.

Considerando que são produzidas mais de 4,62 milhões de toneladas de R.S.U. (dados de 2002), e que apenas 29% têm destino diferente da descarga em aterro, a valorização energética apresenta-se como uma alternativa credível, válida e necessária.

Demonstrou-se, na presente dissertação, que no cenário da valorização energética, a gasificação apresenta vantagens significativas, comparativamente às tecnologias de incineração, tradicionalmente utilizadas. Estas vantagens são abrangentes e vão desde a versatilidade do gás produzido, passando pelas (mais) elevadas eficiências conseguidas, até à diminuição da emissão de gases com efeito de estufa.

Ao longo da presente dissertação, a atenção foi focalizada, para além de questões relacionadas com a produção de resíduos e com a necessidade de encontrar alternativas aos combustíveis fósseis, em dois aspectos considerados de extrema importância: a qualidade do gás produzido e a presença de espécies químicas tais como o NH_3 , H_2S e HCl , que assumem uma relevância considerável, não apenas durante o processo de gasificação, mas também, e fundamentalmente, em processos que a jusante utilizem o gás produzido, tais como por exemplo, em sistemas de queima para produção de energia eléctrica.

4.1.1-Qualidade do Gás

Os resultados parecem indicar que não se verificam diferenças significativas entre a utilização de carvão ou de C.D.R., sendo produzido um gás com características idênticas, em termos de composição e de poder calorífico, nas condições experimentais utilizadas.

A temperatura, para a mistura considerada (R70C30), não parece ter tido um grande impacto na composição do gás produzido, para valores inferiores a 850°C. Para temperaturas superiores (900°C), verificou-se um efeito mais significativo deste parâmetro, com uma diminuição do teor em CO, uma diminuição mais acentuada do teor em CH₄ e uma maior concentração de H₂. Contudo, verificou-se uma ligeira diminuição do poder calorífico do gás produzido. Numa perspectiva de produção de um gás com o maior poder calorífico possível, verifica-se que a operação do gasificador à temperatura de 800°C revelou-se como a melhor opção, de entre as estudadas, verificando-se um bom compromisso entre composição do gás, poder calorífico e conversão energética.

O aumento da RE conduziu, para a mistura estudada, a um aumento da concentração de CO₂ e a um decréscimo das restantes espécies que constituem o gás, bem como um decréscimo do poder calorífico, conversão energética e volume de gás produzido. Verificou-se igualmente, ser a RE de 0,2 o ponto de inflexão das curvas apresentadas, ou, por outras palavras o ponto a partir do qual as tendências verificadas são mais acentuadas. Pelo exposto, considera-se que a gama de RE entre 0,0-0,2, para uma temperatura de 850°C e para a mistura utilizada, será a mais indicada, por ser nesse intervalo, que se produz menos CO₂, mais CO, H₂, CH₄ e C_nH_m, e, consequentemente, ser nessa gama que é produzido um gás com maior poder calorífico.

Em todos os pontos estudados a introdução de vapor teve um efeito mais positivo, comparativamente à gasificação com oxigénio. Verificou-se que o aumento do vapor em detrimento do oxigénio, conduziu a valores mais elevados de P.C., conversão energética e volume de gás produzido, bem como a um aumento da concentração de H₂, CO e hidrocarbonetos e a um decréscimo de CO₂.

4.1.2-Amoníaco

O aumento da quantidade de carvão em detrimento dos C.D.R., conduziu a um aumento da concentração de NH_3 , no gás produzido, o que representa um inconveniente se se considerar a produção de energia a partir da queima do gás produzido, devido à conversão do amoníaco em óxidos de azoto.

Contudo, os resultados demonstram claramente, que, independentemente do combustível utilizado, mais de 94% do azoto presente no gás é “condensável”, ficando retido na fracção líquida. Este facto reveste-se da maior importância, uma vez que indica que para a remoção de azoto da corrente gasosa será suficiente efectuar a lavagem do gás, em coluna de água.

Embora seja possível a lavagem do gás para a remoção de azoto, tal operação não representa senão uma transferência do azoto do gás para uma corrente líquida, traduzindo-se num aumento de custos e de contaminação de água.

Verifica-se que a gasificação de, apenas, C.D.R. tem vantagens significativas. Por um lado, em termos de gás e da sua qualidade, verifica-se que a utilização de C.D.R. em detrimento de carvão, produz um gás com características idênticas ao produzido pela gasificação de carvão. Por outro lado, verifica-se que a gasificação de C.D.R. se traduz numa menor produção de NH_3 .

O aumento da temperatura conduziu a um nítido decréscimo da concentração de NH_3 na corrente gasosa, facto que se traduz numa mais valia. Deste modo minimiza-se a concentração de NH_3 e portanto os custos associados à remoção do amoníaco da corrente gasosa. Contudo, importa recordar que o aumento da temperatura de operação se traduz, também, num aumento dos custos.

Se for novamente considerada a qualidade do gás, verifica-se que, para temperaturas superiores a 800-850°C, a qualidade do gás é diminuída, como já referido, o que deixa antever a necessidade de se atingir um compromisso entre uma temperatura que conduza ao maior P.C. possível e as condições que levam a uma menor produção de amoníaco.

Tendo em consideração este aspecto, duas opções poderão ser tomadas. Ou é assumida uma vontade de “sacrificar” ligeiramente o P.C. e reduzir ao máximo a produção de NH_3 e nesse caso a temperatura

de 900°C parece ser a ideal, ou se pretende de facto obter o maior P.C. possível e a menor produção de NH_3 e portanto a temperatura de compromisso situar-se-à no intervalo 800-850°C.

Novamente, os resultados obtidos indicam que a lavagem do gás com água constitui um processo válido para a remoção de amoníaco da corrente gasosa, embora a sua eficiência seja inferior àquela verificada aquando do estudo do efeito do combustível.

Tal como verificado no estudo da qualidade/composição do gás, a RE de 0,2 parece ser o ponto de inflexão, também, para o caso da formação de NH_3 . Uma vez que para $\text{RE} > 0,2$ se verificou um maior declive na curva de concentração de NH_3 no gás, concluindo-se que se poderia operar o processo de gasificação com elevadas quantidades de oxigénio.

No entanto, verificou-se que quer em termos de P.C., quer em termos de conversão energética também para $\text{RE} > 0,2$, se registou uma diminuição. Assim, tendo em atenção a necessidade de produção de um gás com as melhores características possíveis para ser utilizado em processos de produção de energia (queima) e de produção de um gás com a menor concentração possível de NH_3 (azoto), considera-se que na gama de valores de RE estudada, a selecção da RE de 0,2 é a que parece oferecer a possibilidade de produção de um gás de melhor qualidade.

O uso de vapor conduziu a um aumento significativo da quantidade de NH_3 no gás produzido, mas por outro lado, verificou-se que quando se utiliza mais vapor, se obtém um gás com maior P.C.. Foi também verificado que foi no ensaio em que maior quantidade de vapor foi utilizado, que menos azoto ficou retido na fase líquida.

Neste contexto, e considerando novamente a produção de energia como a principal aplicação do gás produzido, verifica-se que a utilização de uma razão $\text{O}_2/(\text{vapor} + \text{O}_2)$ de 0,27 correspondente a um caudal de vapor de 4,9 g/min, parece ser a solução de compromisso mais adequada, pois foi nessas condições que foi obtido o segundo melhor valor de P.C. (13,9 kJ/Nl) e uma concentração de NH_3 de 2926 ppmv, mas em que apenas 19% do azoto ficou retido na fracção gasosa.

4.1.3-Sulfureto de Hidrogénio

Verificou-se que a adição de carvão conduziu a uma maior concentração de H_2S no gás, ou seja, tal como no caso onde foi estudado o amoníaco, a adição de carvão teve um efeito negativo. Neste caso, e ao contrário do azoto, a maioria do enxofre fica na fase gasosa não condensando, independentemente da quantidade de carvão adicionado.

Pode pois afirmar-se que a utilização de apenas C.D.R. tem vantagens óbvias, uma vez que por um lado se produz um gás com características idênticas àquele produzido quando foi apenas utilizado carvão, e, por outro lado conduz a uma menor formação de H_2S .

O aumento da temperatura conduziu a um aumento da concentração de H_2S no gás, o que significa que, numa perspectiva de minimização da produção de H_2S , se deve operar a unidade de gasificação a temperaturas mais baixas, tendo-se verificado um mínimo de H_2S para a temperatura de $800^{\circ}C$. Foi igualmente a temperaturas mais baixas que se verificou a produção de gás com maior P.C.. Nesta lógica, considerando apenas a qualidade do gás enquanto combustível e a formação de H_2S , parece que a temperatura de $800^{\circ}C$ será aquela que conduz a melhores resultados.

Com o aumento da RE, verificou-se um aumento da concentração de H_2S , tendo-se verificado que a RE de 0,2 é um ponto de abrandamento da curva de concentração desta espécie. Verificou-se igualmente, e como referido que para baixas RE, se obtém melhores resultados em termos de qualidade de gás, em especial na gama 0,0-0,2.

Considerando que, para uma RE de 0,0 uma quantidade de enxofre mais elevada ficou retida na fracção líquida comparativamente à fracção gasosa, a concentração de H_2S foi mais reduzida e que se produziu um gás com maior P.C.S., concluiu-se que a gasificação sem oxigénio, apenas com vapor, será aquela que conduz a melhores resultados.

Esta conclusão é corroborada pelos resultados dos ensaios em que se fez variar a razão O_2 /vapor, e que indicam que com quantidades de vapor mais elevadas, em detrimento de oxigénio, se produzem menores teores de H_2S e se obtém maiores poderes caloríficos.

4.1.4-Cloreto de Hidrogénio

O uso de maiores quantidades de carvão, conduziram a uma maior concentração de HCl, assim como a menores poderes caloríficos e, portanto, a um gás de qualidade inferior. Neste sentido acredita-se que é mais vantajoso a gasificação de apenas C.D.R., muito embora a quantidade de cloro retida na fracção líquida seja sempre superior àquela que fica no gás, independentemente do combustível utilizado, indicando a facilidade de remoção de cloro da corrente gasosa, através de lavagem do gás.

Embora se tenha verificado uma pequena oscilação da concentração de HCl com o aumento da temperatura, verificou-se uma ligeira tendência de decréscimo. No entanto, tendo em conta que a concentração de HCl pouco varia para temperaturas superiores a 800°C, e tendo em atenção que foi a essa temperatura que se obteve um gás com qualidade mais elevada, conclui-se que essa deveria ser a temperatura escolhida para operar o gasificador.

Verifica-se, novamente, que, independentemente da temperatura, a maioria do cloro fica retido na fase líquida, o que se traduz numa facilidade de remoção de cloro da corrente gasosa.

O aumento da RE conduziu a um aumento da concentração de HCl no gás, muito embora se tenha observado uma maior retenção de cloro na fracção líquida. Logo, o aumento da RE não parece ser condicionante no que diz respeito ao teor em HCl, pois embora conduza a maiores concentrações desta espécie, facilita a remoção de cloro através de lavagem do gás.

Neste sentido a decisão acerca de qual a melhor RE a utilizar, prende-se com os custos de lavagem e com a qualidade do gás obtido, tendo-se verificado que a gama de RE entre 0,0 e 0,2 é aquela que conduz à produção de um gás com maior poder calorífico. Com efeito, muito embora tenha sido nessa gama que a concentração de HCl foi mais reduzida, os valores de concentração são tão baixos e tão próximos entre si, que, por si só, não parecem servir como critério de decisão.

O aumento da quantidade de vapor não conduziu a efeitos visíveis na concentração de HCl, muito embora, para caudais mais elevados, a percentagem de cloro nos condensados seja muito superior à que ficou no gás, enquanto para caudais inferiores, embora se continue a verificar maior quantidade de cloro na fracção líquida do que no gás, a diferença observada não é tão importante.

Assim, tendo em atenção que maiores caudais de vapor permitem uma maior remoção de cloro do gás por lavagem, e que é para maiores caudais de vapor que se verificou a produção de um gás com maior poder calorífico, poder-se-à afirmar que são favoráveis situações em que se verifique a ausência de oxigénio como agente oxidante, em favorecimento de vapor.

4.1.5-Síntese

Como conclusão final e como resumo do que foi anteriormente referido, interessa realçar alguns aspectos, tendo em atenção a necessidade de produção de um gás combustível.

1. Verificou-se que a gasificação de C.D.R. com carvão, deve e pode ser aplicada a misturas com pouco ou nenhum carvão (como por exemplo a mistura R70C30), num intervalo de temperatura entre 800-850°C (preferencialmente para a temperatura de 800°C), num intervalo de RE entre 0,0-0,2, e com maiores quantidades de vapor comparativamente ao oxigénio, ou seja, que deve ser dada primazia a processos que utilizem apenas vapor.
2. Conclui-se igualmente que a lavagem dos gases para remoção de azoto e cloro apresenta elevadas eficiências e que, portanto, para além da escolha das condições experimentais indicadas, deverá ser considerada a utilização de colunas de água, para “limpeza” do gás.
3. Concluiu-se, portanto, pela existência de quantidades significativas de resíduos em Portugal que poderão ser utilizados como combustível, que a gasificação apresenta vantagens importantes relativamente à incineração. Foi ainda definido um conjunto de parâmetros cuja utilização possível será a produção de um gás com poder calorífico médio, perfeitamente aplicável à produção de energia térmica e/ou eléctrica e que, ajustando os parâmetros operacionais, sem que tal implique um prejuízo para a qualidade do gás, é possível a produção de um gás que ao ser utilizado num sistema de queima não irá conduzir à emissão de partículas, e cujas emissões de óxidos de enxofre, azoto e gases ácidos é reduzida.

4.2-Sugestões de Trabalho Futuro

Embora o trabalho apresentado, contenha um conjunto de valores e resultados indicativos do comportamento do enxofre, cloro e azoto em gasificação, bem como sobre a qualidade do gás produzido, crê-se ser necessário, de futuro, continuar este trabalho, de modo a ter uma noção correcta e o mais exacta possível dos mecanismos, processos e influências que condicionam a formação de HCl, NH₃ e H₂S durante a gasificação.

Neste sentido apresentam-se alguns pontos, que se consideram fundamentais:

- Metais-Tendo em atenção a pesquisa bibliográfica, a presença de metais quer no combustível quer no material do leito tem uma importância significativa, especialmente no que diz respeito à formação de HCl e H₂S. Neste sentido, crê-se ser de extrema importância perceber quais os metais que mais influenciam a formação das referidas espécies, e em que medida as interações entre os metais afecta a concentração de espécies de enxofre e cloro no gás ;
- Material do Leito-No seguimento do ponto anterior, crê-se importante estudar a real influência do material do leito na formação ou não de espécies de azoto, enxofre e cloro, testando, para tal, vários materiais;
- Efeito da Pressão-A pesquisa bibliográfica demonstrou a importância da pressão, nesta lógica será uma mais valia importante verificar o efeito, combinado, da pressão na formação das espécies de enxofre, azoto e cloro e na qualidade do gás enquanto combustível;
- Outras espécies de Azoto, Enxofre e Cloro-O estudo apresentado incidiu na formação de HCl, NH₃ e H₂S. No entanto sabe-se que estas não serão as únicas espécies formadas, pelo que será de extrema importância ter um conhecimento aprofundado da “distribuição” de cada um dos elementos pelas diversas espécies passíveis de serem formadas;
- Outros Combustíveis-Os resultados apresentados incidiram sobre uma mistura de C.D.R. e carvão. No entanto, considerando outros recursos existentes em Portugal, nomeadamente biomassa florestal, crê-se necessário alargar este estudo a outros combustíveis;

- C.C.G.I-A necessidade de verificar o desempenho do gás produzido em sistemas de queima para produção de energia parece ser, igualmente, uma necessidade;
- Determinação da Ecotoxicidade das Cinzas-de modo a estudar os possíveis destinos a atribuir a esses materiais, em especial na medida em que ainda não se conhece a verdadeira composição das cinzas de gasificação.

Para além dos aspectos mencionados, crê-se importante a continuação do trabalho apresentado em termos de cinética química e de *scale-up*, uma vez que os resultados apresentados dizem respeito a uma instalação à escala de bancada.

A consideração de aspectos de natureza económica serão de considerar em trabalhos futuros, numa perspectiva de demonstração da tecnologia de gasificação a uma escala industrial tendo em atenção a realidade e as necessidades nacionais.

Bibliografia

Abelha, P. (2005), "Emissões gasosas durante a co-combustão de carvão com resíduos", Dissertação para obtenção do grau de Doutor, Universidade Nova de Lisboa, faculdade de Ciências e Tecnologia.

Aho, M. J., Hämäläinen, Jouni P., Tummavuori, Jouni L., (1993), "Importance of the solid fuel properties to nitrogen oxide formation through HCN and NH₃ in small particle combustion", Combustion and Flame, Vol. 15, p. 22.

Amure, O., Hanson, S., Cloke, M., and Patrick, J. W., (2003), "The formation of ammonia in air blown gasification: does char derived NO act as a precursor?", Fuel, Vol. 82, Numbers 15-17, p 2139-2143.

André, R., N., Pinto, F., Franco, C., Tavares, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., (2002), "Co-gasification study and optimisation of coal, biomass and plastic waste mixtures", Proc. of ASME Turbo Expo.

André, R., N., Pinto, F., Franco C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Matos, M., Cabrita, I., (2005), "Fluidized bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes", Fuel, Vol. 84, p. 1635-1644.

Assefa, G., Eriksson, O. and Frostell, B., (2005), "Technology assessment of thermal treatment technologies using OWARE", Energy Conversion and Management Vol. 46, Numero 5, p. 797-819.

A.S.T.M (American Society for Testing and Materials); no sitio de internet: <http://www.astm.org>.

Atogi, O., Altenkirch, A. and Midkiff, K., (1986), "Distribution of sulphur in one-dimensional pulverized coal flames", Fuel, Vol. 65, Numero 12, p. 1663-1669.

Aznar, M., P., Gil, J. Caballero, M., A., Francés, E., and Corella, J., (1997). "Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam-oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions", Energy and Fuels, Vol. 11, Numero 6, p. 1109-1118.

Bez, J., Goldhan, G. and Buttker, B., (2001), "Methanol from waste", Muell und Abfall, Vol.33, Numero 3, p. 158–162.

Bingyan, X., Chuangzhi, W., Zhengfen, L. and Xiguang, Z., (1992), "Kinetic study on biomass gasification", Solar Energy, Vol. 49, Numero 3, p. 199-204.

Borgianni, C., De Filippis, P., Pochetti, F. and Paolucci, M., (2002), "Gasification process of wastes containing PVC", Fuel, Vol. 81, Numero 14, p. 1827-1833.

Blue Ridge Environmental Defense League Report (2002), "Waste gasification impacts on the environment and public health".

Caputo, A.C., and Pelagagge, P., M., (2002), "RDF production plants: I design and costs", Applied Thermal Engineering, Vol. 22, Numero 4 , p. 423-437.

Clean-Energy US (2004), "Gasification offers significant environmental and economical benefits", Document nº 14.

Cleyle, J., Caley, F., Stewart, L. and whiteway, G., (1984), "Decomposition of pyrite and trapping of sulphur in a coal matrix during pyrolysis of coal", Fuel, Vol. 63, Numero 11, p. 1579-1582.

Corella, J., Aznar, M. P., Delgado, J. and Aldea, E., (1991), "Steam gasification of cellulosic wastes in a fluidized bed with downstream vessels", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 30, Numero 10, p. 2252-2262.

Curujeira, T., (2004), "Co-combustão em leito fluidizado de carvão com combustíveis derivados de resíduos: influência da adição de adsorvente na distribuição de metais pesados e compostos clorados", tese de rovas públicas para passagem à categoria de Assistente de Investigação, INETI.

Curujeira, T., Lopes, H., Abelha, P., Sargaço, C., Gonçalves, R., Freire, M., Cabrita, I., Gulyurtlu, I., (2005), "Study of toxic metals during combustion of R.D.F. in a fluidized bed pilot", Environmental Engineering Science, Vol. 22, Numero 2, p. 241-250.

De Filippis, P., Borgianni, C., Paolucci M., and Pochetti, F., (2004), "Prediction of syngas quality for two stage gasification of selected waste feedstocks", Waste Management, Vol. 24, Numero 6, p. 633-639.

E.P.A .(Environmental Protection Agency), (2003), no sitio de internet: <http://www.epa.gov>

ERSE (Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos), (2001), "Caracterização do sector eléctrico em Portugal Continental".

Fichtner Consulting Engineers Limited (2004), "The viability of advanced thermal treatment of MSW in the UK", Published by ESTET.

Franco, C., (2000), "Gasificação de biomassa com vapor em leito fluidizado", Dissertação para prestação de provas de acesso à categoria de Investigador Auxiliar, INETI.

Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., (2003), "The study of reactions influencing the biomass steam gasification process", Fuel, Vol. 82, Numero 7, P. 835-842.

Galp Energia, (2004), " Situação Energética na UE e em Portugal"

Gangwal, S., K., Gupta, R., P., Portzer, J., W., Turk, B., S (1999), "Catalytic ammonia decomposition for coal-derived fuel gases", U.S. Department of Energy's Morgantown Energy Technology Center no sitio de internet: http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/96/96ps/ps_pdf/96ps4a7.pdf.

Gil, J., Corella J., Aznar, M., P., Caballero, M., A., (1999), "Biomass gasification in atmosferic and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution", Biomass and Bioenergy, Vol. 17, Numero 5, p. 389-403.

Global Warming, (2003), Nuclear Numeros Briefing Paper 24, no sitio de internet: <http://www.uic.com.au/>

Granatstein, D., L., (2003), "Case Study on waste-fuelled gasification Project-Greve in Chianti, Italy" for IEA Bioenergy Agreement Task 36.

Hämäläinen, J., P., Aho, M., J., and. Tummavuori, J., L., (1994), "Formation of nitrogen oxides from fuel-N through HCN and NH₃: a model-compound study", Fuel, Vol. 73, Numero 12, p. 1894-1898.

Hämäläinen, J., P., Aho, M., J., (1995), "Effect of fuel composition on the conversion of volatile solid fuel-N to N₂O and NO", Fuel, Vol. 74, p.1922.

Hartmut, S., (2001), "Status of biomass gasification for Power production", IFRF Combustion Journal Article Number 200109.

Herguido, J., Corella, J., and Gonzalez, J., S., (1992), "Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 31, Numero 5, p. 1274–1282.

Highsmith, R., Soelberg, R., Hedman, O., Smoot, L., and Blackham, U., (1985), "Entrained flow gasification of coal 2. Fate of nitrogen and sulphur pollutants as assessed from local measurements", Fuel, Vol. 64, Numero 6, p. 782-788.

Hotchkiss, R., Livingston, W., and Hall, M., (2002), "Waste/Biomass co-gasification with coal", Final report.

Ichikawa, S., Kinoshita, Y., Lee, C., (2002), "Gasification of refuse derived fuel in circulating fluidized bed", 7th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Niagara Falls, Ontario, May 5-8.

IEA (2005), Clean Coal Center, "Integrated Gasification Combined Cycle (I.G.C.C)".

Instituto Nacional de Resíduos (I.Resíduos), (2005), no sitio de internet : <http://www.inresiduos.pt>.

Jazbec, M., Sendt, K. and Haynes, B., S., (2004), "Kinetic and thermodynamic analysis of the fate of sulphur compounds in gasification products", Fuel, Vol. 83, Numero 16, P. 2133-2138.

Jie, F., Li, W.-Y., Chang, X., K., Rong, L., M., Zhu., L., C., (2003), "Studies of the release rule of NO_x precursors during gasification of coal and its char", Fuel Processing Technology, V. 84, Numeros 1-3, p.243-254.

Klein, A., (2002), "Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes", MSc Thesis, Columbia University.

Khan, M., R., (1989), "Prediction of sulphur distribution in products during low temperatures coal pyrolysis and gasification", Fuel, Vol. 68, Numero 11, p. 1439-1449.

Kim, Y., J., Lee, S., H., and Kim, S., D., (2001), "Coal gasification characteristics in a downer reactor", Fuel, Vol. 80, Numero 13, p. 1915-1922.

Kurkela, E., Ståhlberg, P., (1992), "Air gasification of peat, wood and brown coal in a pressurized uidized-bed reactor. II. Formation of nitrogen compounds", Fuel Processing Technology, Vol. 31, Numero 1, p. 23-32.

Kuramochi, H., Wu, W., and Kawamoto, K. (2005), "Prediction of the behavior of HCl and H₂S during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation", Fuel, Vol. 84, Numero 4, p. 377-387.

Kwan, K., (2001), "Status of Gasification in countries participating in the IEA Bioenergy gasification activity".

L. Branco, (1995), "Energia para o Futuro: Fontes de Energia Renováveis–Livro Branco para uma Estratégia e um Plano de Acção comunitário", Comunicação da Comissão Europeia.

L.Verde,(2001), "Livro Verde para uma Estratégia Europeia de Segurança do Aprovisionamento Energético", Comissão Europeia.

Larsona, E., D., Worrellb, E., Chena, J., S., (1996), "Clean fuels from municipal solid waste for fuel cell buses in metropolitan areas"; Resources, Conservation and Recycling, Vol. 17, p. 273-298.

Leavens, A., Hogg, D., del Buffalo, N, Giegrich, J., Fehrenbach, H., Gromke, U., Gendebien, A., Leavens, A., Blackmore, K., Godley, A., Lewin, K., Whiting, K. and Davis, R., (2003), "Refuse derived fuel, current practice and perspectives", European Commission-Directorate Genaral Environment, Final Report.

Leppälahti, J., (1993), "Formation and behaviour of nitrogen compounds in an IGCC process", Bioresource Technology, Vol. 46, Numeros 1-2, p. 65-70.

Leppälahti, J. and Koljonen, T., (1995), "Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature Review. Fuel Processing Technology, Vol. 43, p. 1-45.

Li, C.,Z., and Nelson, P., F., (1996), "Interactions of quartz, zircon sand and stainless steel with ammonia: implications for the measurement of ammonia at high temperatures", *Fuel*, Vol. 75, Numero 4 , p. 525-526.

Li, W., Lu, H., Chen, H., and Li, B., (2005), "The volatilization behaviour of chlorine in coal during its pyrolysis and CO₂ gasification in a fluidized bed reactor", *Fuel*, Vol., 84, Numeros 14-15 , p. 1874-1878.

Liu, H. and. Gibbs, B., M., (2003), "Modeling NH₃ and HCN emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers", *Fuel*, Vol. 82, Numero 13, p. 1591-1604.

Lopes, H., (2005), "Special part-air pollution", Module 5-Environment, IMES Presentation.

Lv, P., M., Xiong, Z., H., Chang, J., Wu, C., Z., Chen, Y. and Zhu, J., X., (2004), "An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed", *Bioresource Technology* Vol. 95, Numero 1, p. 95-101.

Manual de operação Binos Séries 100, Rosemount Analytical Fischer–Rosemount, Process Analytical Division, 1. Edition 06/2000, Catalog N°.: ETC00265.

Malkow T., (2004), "Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal"; *Waste Management*, Vol. 24, Numero 1, p. 53-79.

Marrero, T., W., McAuley, B., P., Sutterlin, W., R., Morris, J. S., Manahan, S., E., (2004), "Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of sewage sludge", *Waste Management*, Vol. 24, Numero 2, p.193–198.

McCormac, B., Varney, R., (1971), "Introduction to the Scientific Study of Atmospheric Pollution", D.Reidel Publishing Company, p. 8-52.

Medcalf, B., D., Larsen, D., W, and Manahan, S., E., (1998), "Gasification as an alternative method for the destruction of sulfur containing waste (ChemChar Process)", *Waste Management* Vol. 18, Numero 3, p.197-201.

Meijer, R., (2003), "Fuel gas co-firing–IEA Bioenergy Agreement, Task 33, Thermal Gasification (2001-2003)", no sitio de internet:

<http://www.gastechnology.org/webroot/downloads/en/IEA/Technologybrieffinalr.pdf>

Milne, T.,A., Evans, R.,J., (1998), "Biomass gasifier tars: their nature, formation, and Conversions." National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. NREL/TP-570-25357.

Mota, I., A., Pinto, M., Vasconcellos, J., Marques, V., S., Ribeiro J., F., (ENDS 2002), "Estratégia Nacional para o Desenvolvimento Sustentável ENDS, 2005 -2015".

Na, J., I., Jin, S., Kim, Y., K., Lee, J., G., and Kim, J., H., (2003), "Characteristics of oxygen-blown gasification for combustible waste in a fixed-bed gasifier", Applied Energy Vol. 75, Numeros 3-4, p. 275-285.

Neves, H., J., C., Freitas, A., M., Costa, (1996), "Introdução à cromatografia gás-líquido de alta resolução", Ed. Dias de Sousa Lda., p11-16.

Nichols, K., M., Hedman, P., O., Smoot, L., D., and Blackman, U., A., (1989), "Fate of coal-sulphur in a laboratory scale coal gasifier", Fuel, Vol. 68, p. 243-248.

Niessen, W., Markes, C., (1996), "Evaluation of gasification and novel thermal processes for the treatment of municipal solid waste." National Renewable Energy Laboratory,Golden, CO. NREL/TP-430-21612.

Ocampo, A., Arenas, E., Chejne, F., Espinel, J., Londoño, C., Aguirre, J., and Perez, J., D., (2003), "An experimental study on gasification of Colombian coal in fluidised bed", Fuel, Vol., 82, Numero 2, p. 161-164.

Patrick, J., W., (2001) "Ammonia formation in spouted-bed gasifiers – A jointly funded project with EPSRC" no sitio de internet: <http://www.dti.gov.uk/energy/coal/cfft/cct/pub/ps225.pdf>

Pinto, F., Miranda, M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., (2002), "Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes", Fuel, Vol. 81, Numero 3, p. 291-297.

Pinto F., Franco, C., André, R., N., Tavares, C., Dias, M., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I., (2003), "Effect of experimental conditions on co-gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system", *Fuel*, Vol. 82, Numeros 15-17, p. 1967-1976.

PNAC, (2002), "Programa Nacional para as Alterações Climáticas", Comissão para as Alterações Climáticas.

Ponzio, A., Kalisz, S., and Blasiak, W., (2005), "Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste", *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, Numero 3, p. 223-233.

Prins, M.,J., Ptasinski, K.,J., (2003), "Energy and exergy analysis of the oxidation and gasification of carbon", *Energy*, Vol. 30, Numero 7, p. 982-1002.

Quercus no sitio da internet:<http://www.quercus.pt>.

Rabou, L.,P.,L.,M , van Paasen, S.,V.,B., (2004), "Ammonia recycling and destruction in a CFB gasifier"; Presented at "The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection in Rome, Italy, 10-14 May.

Seifert, W., Buttke, B. and Vierrath, H., (1998),. "Fuel and synthesis gas from waste", *Umwelt*, Vol. 28, Numero 10, p. S14–S18.

Shinada, O., Yamada, A., Koyama, Y., (2002), "The development of advanced energy technologies in Japan: IGCC, A key technology for the 21st Century", *Energy Conversion and Management*, Vol. 43, Numeros 9-12 , p. 1221-1233.

Smoot., L.,D., Smith, P.,J., (1985), "Coal Combustion and Gasification". Plenum Press, New York.

Stahl, K., Waldheim, L., Morris, M., Johnsson, Gardmark U., L., (2004), "Biomass IGCC in Värnamo, Sweden–Past and Future", GCEP Energy Workshop.

Stiegel, G., J., and Maxwell, R., C., (2001), "Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century", *Fuel Processing Technology*, Vol. 71, Numeros 1-3, p. 79-97.

Strange, K., (2002), "Overview of waste management options: their efficacy and acceptability"; Issues in Environmental Science Technologies, Numero 18, The Royal Society of Chemistry.

Takeda, M., Ueda, A., Hashimoto, H., Yamada, T., Suzuki, N., Sato, M., Tsubouchi, N., Nakazato, Y. and Ohtsuka, Y., (2005), "Fate of the chlorine and fluorine in a sub-bituminous coal during pyrolysis and gasification", Fuel, Vol. 85, Numero 2, p. 235-242.

Takeharu, H., Sato, M., (1998), "Study of ammonia removal from coal-gasified fuel", Combustion and Flame, Vol. 114, Numeros 1-2, p. 246-258.

Tian, Fu, J., Yu, J., L., McKenzie L., J., Hayashi, J., Chiba, T and Li, C., Z., (2005)†, "Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII. Pyrolysis and gasification of cane trash", Fuel, Vol. 84, Numero 4, p. 371-376.

Tian, Fu, J., Wu, H., Yu, J., L., McKenzie L., J., Konstantinidis, S., Hayashi, J., Chiba, T. and Li, C., Z., (2005)‡, "Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VIII. Effects of pressure on the formation of NH₃ and HCN during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal in steam", Fuel, Vol. 84, Numero 16, p. 2102-2108.

The Environment and Industry Council (EPIC 2003), Canadian Plastics Industry Association, "The Gasification of Residual Plastics Derived from Municipal Recycling Facilities".

Tsubouchi, N., Ohtsuka, S., Hashimoto, H. and Ohtsuka, Y., (2004), "Several distinct types of HCl evolution during temperature-programmed pyrolysis of high-rank coals with almost the same carbon contents", Energy Fuels, V.18, Numero 5, p. 1605 -1606.

Turare, C., (1997), "Biomass gasification, technology and utilization", ARTES Institute, University of Flensburg no sitio de internet: <http://members.tripod.com/~cturare/his.htm>.

Van der Drift, A., van Doorn, J., (2000), "Effect of fuels size and process temperature on fuel gas quality from CFB gasification of biomass". Presented during the conference Development in Thermochemical Biomass Conversion, Austria.

Van der Drift, A., van Doorn, J., Vermeulen, J.W., (2001), "Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification", Biomass and Bioenergy, Vol. 20, Numero 1, p. 45-56.

Wang, Y., Kinoshita, C.M., (1992), "Experimental analysis of biomass gasification with steam and oxygen", Solar Energy, Vol. 49, Numero 3, p. 153-158.

Wang, Y., Kinoshita, C.M., (1993), "Kinetic model of Biomass Gasification". Solar Energy, Vol. 51, Numero 1, p 19-25.

Wang, W., Olofsson, G., (2003), "Reduction of ammonia and tar in pressurized biomass gasification" no sitio de internet:

<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/GasCleaning/5.01paper.pdf>.

Wei, X., Schnell, U. and Hein, K. R.G., (2005), "Behavior of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal gasification", Fuel, Vol. 84, Numeros 7-8, p. 841-848.

Wetherold, B., Orr, D., Maxwell, D., (2000), "A comparison of gasification and incineration of hazardous wastes—Final Report for the U.S Department of Energy".

Wiltsee, G., (2000), "Lessons learned from existing biomass power plants", Appel Consultants Inc., California.

Zhou, J., Masutani, S., M., Ishimura, D., M., Turn, S., Q. And Kinoshita, C., M., (2000), "Release of fuel-bond nitrogen during biomass gasification", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 39, Numero 9, p. 626-634.

Anexo A1: Principais poluentes atmosféricos

Quadro A1-Principais poluentes atmosféricos [Lopes, 2005]

Principais poluentes atmosféricos		
Classe	Subclasse	Exemplos
Gases Inorgânicos	Oxidos de Azoto (NO _x)	Dióxido de Azoto(NO ₂); Oxido Nitrico(NO)
	Oxidos de Enxofre (SO _x)	Dióxido de Enxofre(SO ₂); Ácido Sulfúrico(H ₂ SO ₄)
	Outros Inorgânicos	Amoníaco (NH ₃); Monóxido de Carbono(CO); Cloretos(HCl); Ácido Sulfídrico(H ₂ S); Ozono (O ₃); Ácido Cianídrico(HCN); Ácido Flúídrico(HF); Metais Pesados
Gases Orgânicos	Hidrocarbonetos	Benzeno; Butadieno; Buteno; Etileno; Isooctano; Metano (CH ₄)
	Aldeídos e Cetonas	Formaldeído; Acetona
	Outros Orgânicos	Ácidos; Alcoóis; Hidrocarbonetos Clorados Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares; Dioxinas
Aerossóis	Partículas e Matéria Sólida	Pó e Fumo
	Partículas Líquidas	Sub produtos do processamento de hidrocarbonetos Vapores Tóxicos

Anexo A2: Impactos ambientais dos destinos finais de R.S.U.

Quadro A2-Impactos Ambientais dos destinos finais de RSU [Strange, 2002]

	Aterro	Incineração	Reciclagem	Transporte
Ar	Emissões de CH ₄ , CO ₂ e Odores	Emissões de SO _x , NO _x , dioxinas, CO, CO ₂ , Furanos, metais pesados	Emissões de poeiras	Emissões de poeiras, NO _x e SO _x , riscos de derrames devido a acidentes
Água	Lixiviação de metais pesados, compostos orgânicos e sais	Deposição de substâncias perigosas	Descargas de águas residuais	Contaminação de correntes de água superficial e subterrânea devido a acidentes
Solo	Acumulação de substâncias perigosas	Envio para aterro de cinzas	Envio para aterro de resíduos	Riscos de contaminação devido a acidentes
Paisagem	Ocupação de solo	Poluição visual	Poluição visual	Tráfego
Ecossistema	Contaminação e acumulação de substâncias tóxicas na cadeia alimentar	Contaminação e acumulação de substâncias tóxicas na cadeia alimentar	N/a	Riscos de contaminação devido a acidentes
Áreas Urbanas	Exposição a substâncias perigosas	Exposição a substâncias perigosas		Riscos de contaminação devido a exposição a substâncias perigosas resultado de acidentes