

PROCESSO DE CO-COMBUSTÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE ACÁCIA NEGRA COM CARVÃO MINERAL EM PLANTA PILOTO DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Felipe de AGUIAR DE LINHARES¹, Gabriel FAÉ GOMES², Nilson ROMEU MARCÍLIO³, Pedro JUAREZ MELO⁴

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, felipelinhares85@hotmail.com, ²Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), gmafe@unisinos.br, ³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nilson@eng.ufrgs.br, ⁴Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pmelo@eng.ufrgs.br

RESUMO

Os impactos ambientais que envolvem a geração de energia a partir de combustíveis não renováveis estão ocasionando pesquisas que buscam alternativas para a redução de gases poluentes como CO₂, CO, SO₂ e NO_x. Estas pesquisas visam além de mitigar as emissões atmosféricas viabilizar ainda mais o uso das fontes não renováveis de energia de maneira mais sustentável. Entre os recursos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo a longo prazo a mais importante reserva energética mundial. Neste contexto, o uso da biomassa na combustão com carvão mineral em leito fluidizado vem sendo mencionado como um dos principais meios de geração de energia de forma mais sustentável utilizando combustíveis sólidos. O presente trabalho utilizou biomassa residual da indústria de extração de tanino, o Resíduo de Cascas de Acácia Negra, em conjunto com carvão mineral da Mina de Candiota ambos localizados no estado do Rio Grande do Sul. O objetivo foi estudar a combustão mista (co-combustão) destes materiais em planta piloto com sistema de reator de leito fluidizado borbulhante, a fim de avaliar a influência nas emissões dos gases gerados, análise dos parâmetros de operação do sistema de combustão e avaliar as cinzas geradas. Os resultados das operações mostraram que as misturas de carvão e biomassa necessitaram de menores quantidades de excesso de ar, entre 99,7% a 65,2% no reator em comparação à queima apenas de carvão mineral (108,4% a 107,5%). Ainda, a co-combustão destes combustíveis favoreceu a diminuição das concentrações de SO₂ nos gases gerados em mais de 90%, mantendo as emissões em níveis aceitáveis conforme os limites de emissão estabelecidos pelas normas vigentes. Por fim, a utilização de biomassa em maior proporção na co-combustão alterou a composição das cinzas obtidas, assim como as temperaturas de amolecimento, deformação e fusibilidade das mesmas. No entanto, estas temperaturas situaram-se bem acima dos valores empregados nos testes na planta piloto e ou que pudessem influenciar na formação de compostos poluentes como o NO_x.

Palavras-chave: Carvão Candiota; biomassa; leito fluidizado; co-combustão.

ABSTRACT

The environmental impacts that involve the generation of energy from non-renewable fuels are leading to research that seeks alternatives to the reduction of pollutant gases such as CO₂, CO, SO₂ and NO_x. These works aim at mitigating atmospheric emissions, making it even more feasible to use Non-renewable sources of energy in a more sustainable way. Among non-renewable resources, coal occupies the first place in abundance and perspective of useful life, being in the long term the most important world energy reserve. In this context, the use of biomass in the combustion with fluidized bed coal has been mentioned as one of the main means of generating energy in a more sustainable way using solid fuels. The present work used residual biomass from the tannin extraction industry, the Black Acacia Peel Residue, together with the mineral coal from the Candiota mine; both located in the state of Rio Grande do Sul. The objective is to study the mixed combustion (co-firing) of these materials in a pilot plant with a bubbling fluidized bed reactor system in order to evaluate the influence on the emissions of the generated gases, analysis of the parameters of operation of the combustion system and to evaluate the ashes generated. The results of the operations showed that the coal and biomass mixtures required smaller amounts of excess air, ranging from 99.7% to 65.2% in the reactor compared to burning coal only (108.4% to 107.5%). Also, the fuels co-firing favored the reduction of SO₂ concentrations the gases generated by more than 90%, keeping the emissions in acceptable levels according to the emission limits established by the current standards. Finally, the use of biomass to a greater extent in the co-firing altered the

composition of the ashes obtained, as well as the softening, deformation and fusibility temperatures of the ashes generated. However, the temperatures were still well above the values used in the tests and or that could influence the formation of pollutants such as NO_x.

Key-Words: Coal Candiota; biomass; fluidized bed; co-firing

1 INTRODUÇÃO

As preocupações sobre os impactos ambientais que envolvem a geração de energia a partir da queima de combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, estão favorecendo o desenvolvimento de pesquisas que visam mitigar as emissões atmosféricas e viabilizar ainda mais o uso das fontes não renováveis de energia de maneira mais sustentável. Entre os recursos energéticos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo a longo prazo a mais importante reserva energética mundial.

O uso da biomassa na co-combustão com carvão mineral tem sido mencionado em muitas pesquisas como um dos principais meios de geração sustentável utilizando combustíveis sólidos. Diversos autores estudaram a utilização de diferentes tipos de biomassa na co-combustão com carvão mineral em sistemas de leito fluidizado. Nestes trabalhos os principais parâmetros analisados, foram: características da combustão, fluidodinâmica, segregação do leito, emissões atmosféricas e características das cinzas formadas (DUMORTIER, 2013; GOLDFARB & CEYLAN, 2015; KUMAR et al., 2015; KUPRIANOV et al., 2006; NUNES et al., 2014; RUHUL & KUMAR 2012). Estas pesquisas indicam que a tecnologia é eficiente para o processo de co-combustão, devido às características de flexibilidade, estabilidade e eficiência dos equipamentos de leito fluidizado (KHAN et al., 2009).

A biomassa é constituída principalmente de materiais orgânicos com composição polimérica, como a celulose, hemicelulose e lignina, as quais variam em quantidades relativas de material para material (IDEIAS, 2008). Na produção de energia, entende-se por biomassa os materiais que apresentam fração biodegradável de produtos ou resíduos provenientes da agricultura, silvicultura, resíduos industriais ou urbanos e que possam ser utilizados como combustíveis (ARAÚJO, 2008). Ao contrário do carvão mineral, as biomassas têm alto percentual de matéria volátil e de umidade. Também possuem uma combustão rápida e requerem

temperaturas de ignição inferiores às do carvão mineral (AL-SHEMMERI; YEDLA; WARDLE, 2015).

Assim, um dos benefícios da utilização de biomassas em processos de combustão, substituindo parcialmente ou integralmente os combustíveis fósseis, é a possibilidade da diminuição das emissões dos gases causadores do efeito estufa. Este fato é atribuído a um balanço nulo nas emissões de CO₂, quando se queima a biomassa pura, pois há uma relação direta do dióxido de carbono liberado para a atmosfera e a quantidade que foi absorvida da atmosfera através de fotossíntese pela vegetação (ABELHA, 2005). Outro benefício que se verifica no uso da biomassa é um efeito sinérgico durante a co-combustão associado ao alto teor de material volátil da biomassa. Esta característica fornece uma chama mais estável para o combustível misto no reator (VASSILEV et al., 2013).

A disponibilidade de biomassa e a sua utilização como fonte de energia têm aumentado nos últimos anos. No Brasil, são geradas grandes quantidades anuais de resíduos orgânicos com potencial para produção de energia, tais como bagaço de cana de açúcar, cascas de arroz, cascas de acácia negra entre outros. Como exemplo, somente no estado do Rio Grande do Sul existe uma elevada produção de cascas de Acácia Negra (*Acacia mearnsii* De Wild) que é utilizada pela indústria de produção do tanino. O cultivo da Acácia Negra, uma leguminosa não nativa do Brasil, atende a produção de madeira e a extração do tanino presente na casca desta árvore (FENG et al., 2013; PERES et al., 2015). No processo de extração do tanino é gerada grande quantidade de Resíduos de Casca de Acácia Negra (RCAN), os quais são destinados à compostagem orgânica, combustão em caldeiras ou dispostos em aterros causando elevados custos às empresas produtoras. Como exemplo, no ano de 2015, foram produzidas cerca de 63 mil toneladas de casca de acácia negra no Estado, totalizando 100% da produção nacional (IBGE, 2016).

Dessa forma, se observa que pesquisas recentes mostram a utilização e o aproveitamento

energético das biomassas residuais em reatores de leito fluidizado para a geração de energia. Contudo não se observam estudos sobre a utilização dos Resíduos da Casca de Acácia Negra (RCAN) em conjunto com carvão mineral para essa finalidade. Smit & Meincken (2012) utilizaram uma unidade de combustão em escala de laboratório para analisar o desempenho de vários combustíveis de madeira incluindo a madeira de Acácia Negra. Feng et al., (2013) apresentaram uma revisão dos trabalhos envolvendo a transformação de cascas residuais em produtos químicos, incluindo a extração do tanino das cascas de Acácia Negra.

Com relação às cinzas geradas no processo de co-combustão, vale mencionar que os mecanismos pelos quais a qualidade das cinzas afeta a estabilidade operacional dos combustores ainda não estão bem estabelecidos. De acordo com Hupa, (2005), cinzas de combustíveis não usuais são pouco entendidas e inúmeros problemas com relação a depósitos têm sido reportados com relação a cinzas de misturas utilizadas dentro de combustores de leito fluidizado.

Diante do exposto, verifica-se a importância da realização de estudos que viabilizem o uso de resíduos disponíveis como os provenientes da acácia negra em alternativas para a geração de energia em conjunto com o carvão mineral. Por se tratar de uma fonte renovável, a avaliação de seu uso como potencial energético em processos de co-combustão com carvão mineral motivou a realização do presente trabalho.

2 OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi estudar a combustão mista (co-combustão) do Resíduo de Casca de Acácia Negra como alternativa para a geração de energia em conjunto com o carvão mineral em planta piloto com sistema de reator de leito fluidizado borbulhante. Como objetivos específicos, a pesquisa consistiu em avaliar a influência da co-combustão nas emissões dos gases gerados, realizar a análise dos parâmetros de operação do sistema da planta piloto e a analisar as cinzas geradas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O Resíduo de casca de acácia negra (RCAN) utilizado na pesquisa é proveniente de indústria da extração de tanino, sediada no Vale do Rio dos Sinos no estado do Rio Grande do Sul, Brasil. O carvão mineral provém da jazida de Candiota também localizada no estado do Rio Grande do Sul.

O parâmetro da forma das partículas e o diâmetro médio de Sauter (D_v) do carvão mineral e da areia do leito foram determinados por peneiramento utilizando sistema de peneiras da série de Tyler. As massas específicas reais (ρ) e as massas específicas aparentes (ρ_{apr}) dos materiais foram calculadas através de técnica de pycnometria.

A distribuição granulométrica não foi aplicada à amostra de biomassa, devido às grandes diferenças nos tamanhos das partículas e irregularidade dos formatos. Optou-se pela utilização do resíduo da casca de Acácia como ele é disposto pela indústria, não sendo aplicado nenhum pré-tratamento de grande impacto como moagem ou alguma avaliação do tamanho das partículas. O RCAN apresenta partículas que variaram de aproximadamente 1 a 5 mm de espessura e 5 a 10 mm de largura. A Figura 1 apresenta as imagens do material RCAN, do carvão de Candiota e da areia utilizada como leito de fluidização, respectivamente.

Figura 1 - Resíduo de Casca de Acácia Negra (RCAN) (a), Carvão Candiota (b) e Areia do leito fluidizado (c).



Fonte: do autor

Para caracterização dos combustíveis, utilizou-se das técnicas de análise imediata (ASTM D7582/2010), análise elementar (ASTM D5373/2008, ASTM S4239/2011) e bomba calorimétrica (para a determinação do poder calorífico, ABNT-NBR 8633/84).

Para analisar as características da degradação térmica das amostras de RCAN e carvão Candiota foram obtidas as curvas termogravimétricas (TGA) através de termobalança LECO (ASTM E1131/2008) com condições de fluxo de ar de 20 mL/min e taxa de aquecimento a 10°C/min.

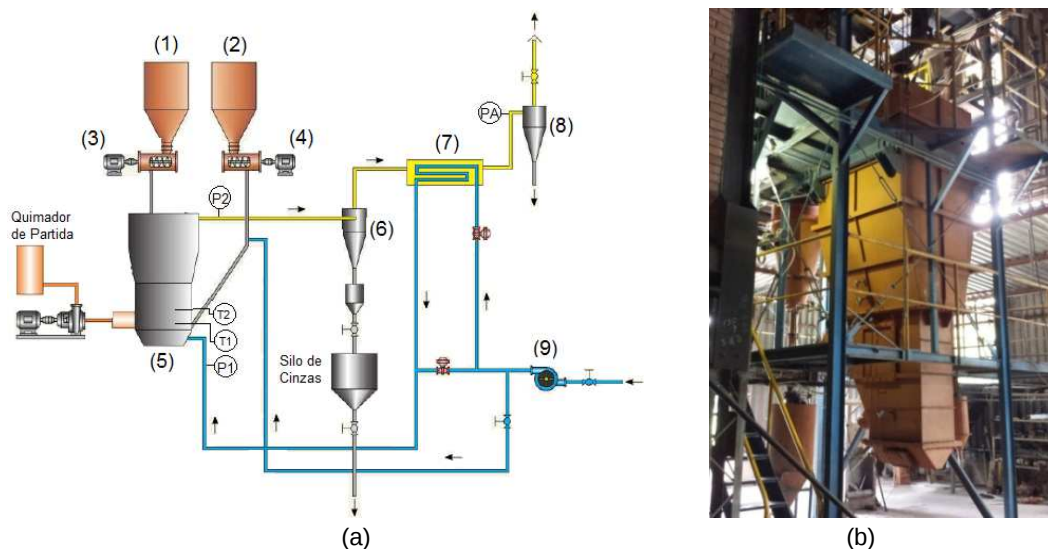
3.2 PROCESSO DE CO-COMBUSTÃO EM PLANTA PILOTO

Os testes de co-combustão foram realizados em planta piloto de 0,25 MW_t equipada com sistema de leito fluidizado borbulhante. As condições experimentais do trabalho se valeram de variações das proporções de alimentação entre a biomassa RCAN e o carvão Candiota e de acordo com o desempenho do reator para manutenção da temperatura de queima total dos combustíveis (850°C). Dessa forma, a alimentação contínua do reator de leito fluidizado foi realizada em cinco operações distintas, sendo, duas operações em 38%, e operações de 60%, 68% e 73% em massa de biomassa em relação ao carvão mineral. Para

comparação foram realizadas duas operações com a queima utilizando apenas o carvão Candiota na alimentação do reator. A Figura 2a apresenta um fluxograma com os principais equipamentos que compõem a planta piloto.

Durante as operações os combustíveis armazenados nos silos de carvão (1) e biomassa (2) são conduzidos com taxas controladas através de transportador tipo roscas sem fim (3 e 4) para a fornalha de leito fluidizado (5), onde ocorre a combustão. Os gases gerados sobem ao longo do reator e passam através do ciclone de material refratário (6) para separação das cinzas volantes. Na sequência os gases seguem pelo trocador de calor (7), que aproveita o calor dos gases gerados e pré-aquece o ar de entrada no leito fluidizado, por fim, os gases da combustão passam através de um novo ciclone (8) e só então são liberação pela chaminé. O ventilador de tiragem forçada (9) fornece o ar que alimenta o sistema. Os pontos de medida de pressão do reator estão representados na figura pelos pontos P1 e P2. O ponto de amostragem (PA) dos gases da combustão está localizado após o trocador de calor (7) e é interligado a um analisador de gases HORIBA CMA-680. Os pontos T1 e T2 representam os termopares que registram a temperatura no interior do leito e na zona de fluidização do mesmo. A Figura 2b mostra a imagem do reator da planta piloto composta de câmara de combustão de aço carbono que é revestida internamente com material refratário.

Figura 2 - Fluxograma do sistema de co-combustão (a) e imagem do reator de leito fluidizado (b) da planta piloto.



Fonte: do autor

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

As caracterizações das cinzas de combustão foram obtidas através de difração de raios X – DRX e testes de fusibilidade (ASTM D2013-07e ASTM D1857-04). O objetivo destas análises foi verificar a presença de compostos cristalinos, modificações nas temperaturas de amolecimento, deformação e fusibilidade, respectivamente, das cinzas das misturas do carvão mineral e do RCAN, assim como, em amostras das cinzas da combustão individual dos materiais.

Durante as operações na planta piloto, não foi possível coletar as cinzas geradas devido a problemas na saída do silo de deposição do sistema. Neste sentido, para proporcionar a geração das cinzas que simulam sem as proporções aplicadas na planta piloto foram misturadas amostras do carvão Candiota e biomassa RCAN para obtenção de misturas nas proporções de 70% carvão: 30% RCAN, 60% carvão: 40% RCAN e 40% carvão: 60% RCAN. Estas amostras foram carbonizadas em mufla na temperatura de operação do leito da planta piloto (850°C).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As propriedades físicas dos materiais utilizados apresentaram uma diferença significativa entre a densidade real e a densidade aparente do resíduo de casca de Acácia Negra e do carvão de Candiota, conforme os dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Diâmetro de Sauter (D_s), densidade real (ρ_r) e a densidade aparente (ρ_{apr}) dos materiais.

Característica	Casca de Acácia	Carvão Candiota	Areia do Leito
D_s (mm)	-	0,35	0,37
ρ_r (g/cm ³)	0,47	1,66	2,55
ρ_{apr} (g/cm ³)	0,42	1,37	2,46

A areia utilizada no leito apresentou maior densidade real dentre os materiais utilizados no presente estudo (2,55 g/cm³) sendo que a biomassa RCAN apresentou a menor densidade real RCAN (0,47 g/cm³) em comparação com o carvão Candiota (1,66 g/cm³). Os diâmetros médios de Sauter das partículas do carvão e da areia apresentaram

valores bem próximos (0,35 e 0,37 mm, respectivamente), lembrando que estes materiais passaram por peneiramento, enquanto o formato do RCAN foi mantido como recebido. Esta heterogeneidade com relação às diferenças de densidade entre os combustíveis pode resultar em problemas de segregação entre as partículas dentro do reator e ocasionar um diferencial de temperatura no interior leito durante a co-combustão.

Os resultados das análises imediata, elemental e poder calorífico inferior (PCI) dos materiais utilizados neste estudo estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise imediata, análise elemental e poder calorífico inferior (PCI) do resíduo de casca de acácia negra (RCAN) e carvão Candiota.

Combustível	RCAN	Carvão Candiota
Análise Imediata (% mássica, como recebido)		
C_{fixo}	20,1	22,0
Cinza	3,8	55,0
Matéria Volátil	76,2	23,1
Umidade Total	57,6	17,1
Análise Elemental (% mássica base seca)		
C	52,7	33,8
H	5,3	2,3
S	0,1	1,9
N	1,4	0,6
O	40,5	6,4
Poder Calorífico (kJ/kg)		
PCI ^a	7821	10119
PCI ^b	18443	12205

^a base seca, ^b base úmida.

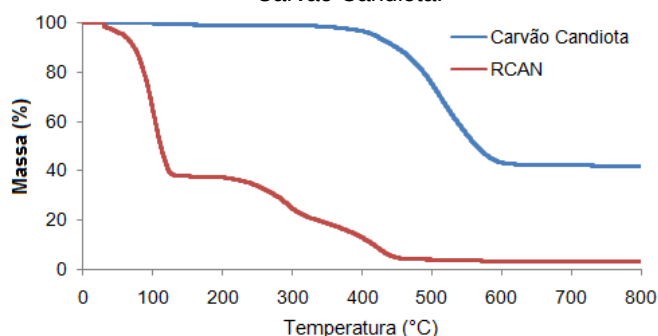
Através dos resultados da análise imediata (Tabela 2) se observa que os valores do teor de carbono fixo são semelhantes para ambos os combustíveis e que o composto RCAN apresentou o maior teor de material volátil e umidade em relação ao carvão Candiota. Ainda, os elevados teores de cinzas observados no carvão Candiota superam os 50% em massa, enquanto o valor para a biomassa não ultrapassa 4%. Os resultados da análise elemental (Tabela 2) apontaram níveis de carbono elemental acima de 50% (em massa) da biomassa RCAN, sugerindo que este tipo de resíduo pode ser aproveitado para a geração de energia térmica.

Com relação ao elemento enxofre, o RCAN apresentou teor de apenas 0,1% em sua constituição, bem abaixo dos 1,9% apresentados pelo carvão mineral. Os resultados para a análise

imediate e elemental obtidos neste trabalho mostraram concordância com as pesquisas apresentadas por Gomes (2013) e Brachi (2014). Atenção especial deve ser dada ao teor de enxofre levando em consideração a probabilidade de emissão de gás poluente, como os compostos SO_x emitidos à atmosfera durante o processo de combustão.

Com relação às análises termogravimétricas, a decomposição térmica dos combustíveis segue dentro de três regiões distintas. Observam-se duas perdas de massa bem definidas e uma mais discreta para a biomassa RCAN, enquanto que apenas uma perda de massa mais acentuada para o carvão Candiota. A Figura 3 apresenta as curvas de análise térmica TGA para as amostras do Carvão Candiota e biomassa RCAN.

Figura 3 - Análise termogravimétrica (TGA) do RCAN e Carvão Candiota.



Através da curva TGA para biomassa RCAN (Figura 3) observa-se uma elevada perda de massa com o aumento da temperatura até 110°C, que corresponde ao alto teor de umidade e a consequente evaporação desta massa do composto. Uma segunda região de perda de massa pode ser identificada entre 200°C a 450°C, a qual está relacionada ao conteúdo de celulose e hemicelulose presente na biomassa e a terceira perda de massa bem mais discreta, a partir dos 450°C, esta relacionada à degradação da lignina também presente no material. (EDREIS, 2013, PÉCORA et al., 2014). Quanto ao comportamento térmico do carvão Candiota, a curva TGA (Figura 3) mostra uma grande perda de massa entre 350°C e até próximo aos 600°C. Esta perda de massa é referente à degradação dos grupos carboxílicos presentes no carvão que são menos estáveis e iniciam sua decomposição acima dos 400°C (REICHEL et al., 2013). O carvão Candiota utilizado para a análise TGA foi previamente seco a 105°C,

dessa forma não se observou a perda de massa referente à umidade próximo a temperatura de 100°C na referente análise.

Ao se comparar o comportamento da combustão do carvão Candiota ao da biomassa RCAN através das curvas TGA, pode-se observar uma maior facilidade de ignição do RCAN o que é decorrente da maior presença de componentes voláteis, como é observado pela análise elemental (Tabela 2). Ainda, como mostrado na Figura 3, a biomassa RCAN apresenta significativa perda de massa entre 200°C e 600°C. Dessa forma é importante que a alimentação da biomassa no reator ocorra o mais próximo possível do leito fluidizado, ou mesmo no interior do leito, de modo a evitar uma perda de calor para zonas indesejáveis ou, ainda, o aparecimento de gradiente de temperatura no interior do reator (VASSILEV et al., 2013).

4.2 CO-COMBUSTÃO EM PLANTA PILOTO E ESTUDO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

A Tabela 3 apresenta os dados das condições operacionais durante os 7 testes avaliados na planta piloto. As operações 01 e 02 correspondem aos testes realizados unicamente com carvão mineral na alimentação do reator. As operações 03 até 07 representam dados dos testes de co-combustão do RCAN em proporções de alimentação que foram de 38% (operação 03) até 73% (operação 07) em relação ao carvão Candiota no reator de leito fluidizado borbulhante. Por meio dos parâmetros obtidos nas operações foram realizados os balanços de massa no reator para obter-se a quantidade de ar estequiométrico e o excesso de ar necessário para os processos de combustão e co-combustão.

As vazões mássicas do carvão, da biomassa RCAN e do ar atmosférico que alimentam o reator estão representadas por $m_{\text{Carvão}}$, m_{RCAN} e m_{Ar} , respectivamente. O parâmetro $m_{\text{O}_{2\text{esteq}}}^0$ refere-se à massa de oxigênio estequiométrica e $m_{\text{Ar}_{\text{esteq}}}^0$ refere-se à massa de ar estequiométrica, ambas calculadas a partir das reações de combustão. A porcentagem de excesso de ar no reator foi calculada a partir das massas de ar estequiométrico $m_{\text{Ar}_{\text{esteq}}}^0$ e das vazões mássicas de ar insuflado no reator, m_{Ar} . O parâmetro ΔP_{leito} refere-se à diferença de pressão antes e depois do leito fluidizado. Os parâmetros $T_{1\text{leito}}$ e $T_{2\text{leito}}$ representam as temperaturas no interior do leito e a temperatura logo acima do leito fluidizado, respectivamente.

Tabela 3 - Condições operacionais dos testes de co-combustão na planta piloto.

Operações	01	02	03	04	05	06	07
% (Carvão:RCAN)	100:0	100:0	62:38	62:38	40:60	32:68	27:73
$m_{\text{Carvão}}$ (kg/h)	27,30	27,30	15,85	15,85	10,65	7,50	8,57
m_{RCAN} (kg/h)	0	0	9,62	9,62	16,21	16,21	22,81
m_{Ar} (kg/h)	192,7	191,9	191,6	171,7	199,0	172,9	195,6
$m^0_{\text{O}_{2\text{esteq}}}$ (kgO ₂ /h)	23,6	23,6	23,3	23,3	25,4	22,7	30,2
$m^0_{\text{Ar}_{\text{esteq}}}$ (kgAr/h)	101,2	101,3	100,1	100,1	109,1	97,5	129,7
Excesso de Ar (%)	108,4	107,5	109,1	87,8	99,7	94,2	65,2
ΔP_{leito} (mmCA)	605	634	765	869	888	764	893
$T_{1\text{leito1}}$ (°C)	852	847	857	857	850	857	853
$T_{2\text{leito}}$ (°C)	855	853	865	863	856	862	859

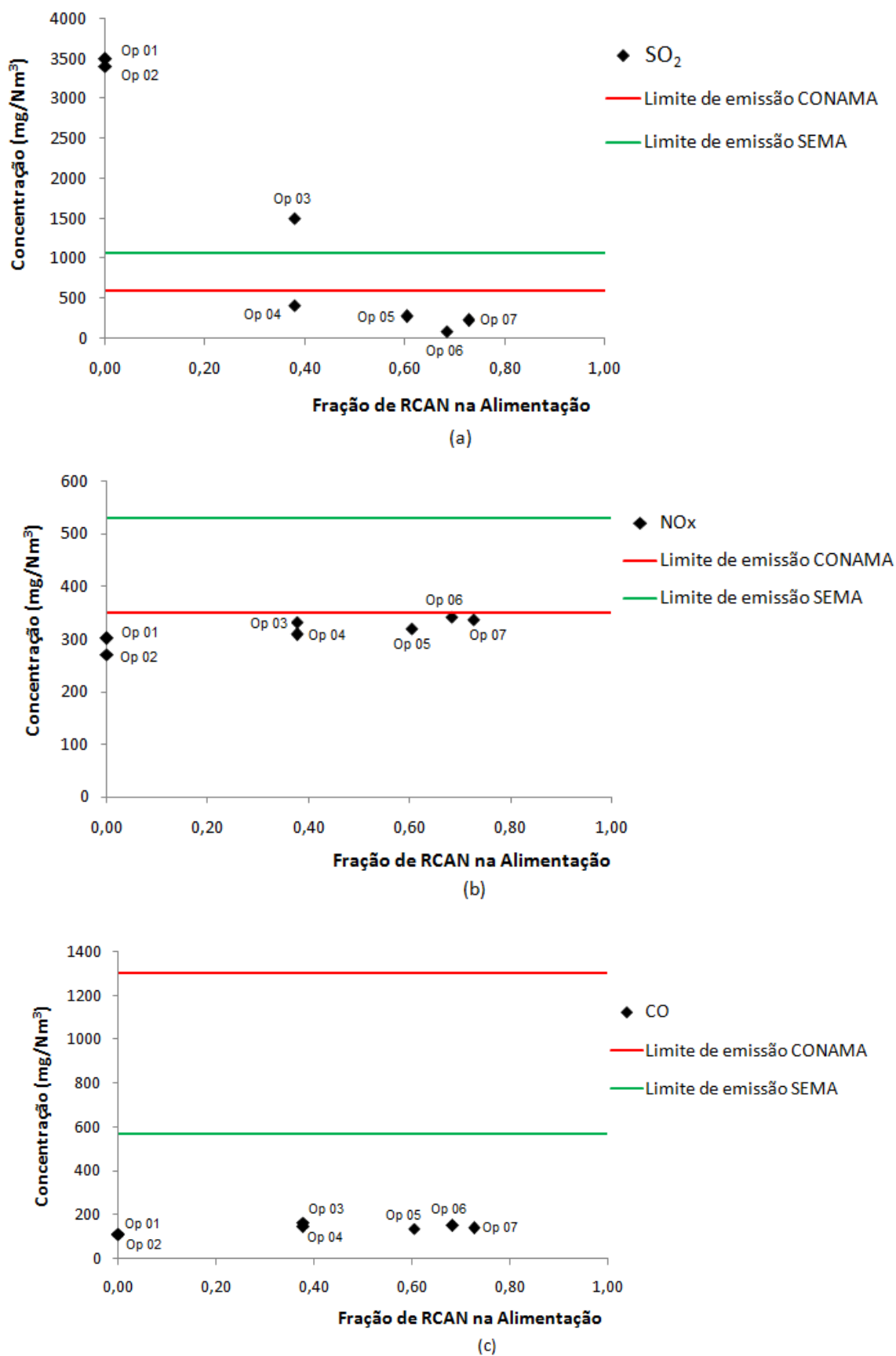
Os resultados das operações 01 e 02 utilizando carvão Candiota na Tabela 3 não apresentaram variações significativas nos parâmetros de operação em planta piloto. A alimentação do carvão se manteve a mesma nas duas operações (27,3 kg/h) e os parâmetros de operação praticamente se repetiram para a estabilização da temperatura do leito fluidizado na temperatura de 850°C. Com relação às operações de co-combustão (operações 03 a 07), para que estas atingissem a temperatura de operação do leito (próximo a 850°C) foram necessárias menores porcentagens de excesso de ar no reator em comparação com a queima unicamente de carvão. Em particular, na condição 07 pode se observar a menor porcentagem de excesso de ar (65,2%) para a estabilização da temperatura em comparação às operações 01 e 02. Este ajuste do processo, com a diminuição do excesso de ar, vem a ser consequência da quantidade de biomassa na corrente de alimentação, que em comparação com o carvão, possui uma maior facilidade de ignição e maior conteúdo de material volátil, apesar de um menor poder calorífico e maior teor de umidade (Tabela 2). Sendo assim, condições de operação mais próximas à estequiométrica foram necessárias para a manutenção da temperatura do leito em torno de 850°C (GOMES, 2013).

4.3 EMISSÕES DE SO₂, NO_x, E CO

Entre as espécies consideradas poluentes (espécies que apresentam um comprovado efeito adverso para o ambiente, e que por isso, existe uma legislação que limita as suas emissões), encontram-se o SO₂, NO_x e CO. A Figura 4 mostra as concentrações dos compostos presentes nos gases de combustão na saída do sistema da planta piloto em função das frações de RCAN utilizadas nas operações 01 a 07. Os limites das emissões dos compostos também foram expressos nos gráficos com base na legislação federal vigente (resolução CONAMA N° 436 de 2011) para instalações termelétricas e na resolução estadual da Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná (resolução SEMA N° 016 de 2014) para geração de calor ou energia utilizando carvão mineral e combustão de biomassa de cana de cana de açúcar. As concentrações dos limites das resoluções estão expressos na unidade de concentração mg/Nm³ em base seca e ajustadas ao teor de O₂ de 5%.

Na Figura 4a, percebe-se claramente um decréscimo significativo na concentração de SO₂ a partir da adição de biomassa RCAN na alimentação do reator. Apenas as operações com carvão e uma

Figura 4 - Concentrações de SO₂, NO_x e CO nos gases de saída da planta piloto de co-combustão em leito fluidizado.



operação de co-combustão, onde se utilizou 38% biomassa na alimentação com carvão, apresentaram concentrações de SO_2 acima do limite legal de emissão do CONAMA (600 mg/Nm^3) e SEMA (1060 mg/Nm^3). As operações com composições de alimentação do reator acima de 60% de RCAN apresentaram concentrações de SO_2 abaixo dos limites de emissão estabelecido pelas resoluções CONAMA e SEMA chegando a uma diminuição das concentrações de SO_2 nos gases gerados em mais de 90% em massa.

Pode-se observar, ainda, concentrações consideráveis de NO_x nos gases de combustão (Figura 4b) para as operações na planta piloto. Este fato está associado ao teor de nitrogênio elementar presente na composição dos combustíveis (Tabela 2) e devido à oxidação do nitrogênio do ar. Contudo, a reação que gera essencialmente NO_x , é afetada pela temperatura de combustão, que acima de 1.400°C favorece exponencialmente a formação de NO . Por esse motivo, o uso de reatores de leito fluidizado representa uma vantagem, uma vez que nestes reatores a temperatura de combustão não costuma ultrapassar 900°C .

As baixas concentrações de monóxido de carbono (CO) detectadas nos gases de saída do reator (Figura 4c) não apresentaram variações consideráveis durante o processo de co-combustão. Os valores de concentração obtidos para o CO estão significativamente abaixo dos limites de emissão estabelecidos pelas resoluções CONAMA e SEMA. Contudo, estas concentrações indicam combustão incompleta do carbono constituinte dos combustíveis (IDEIAS, 2008; KUPRIANOV et al., 2011).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

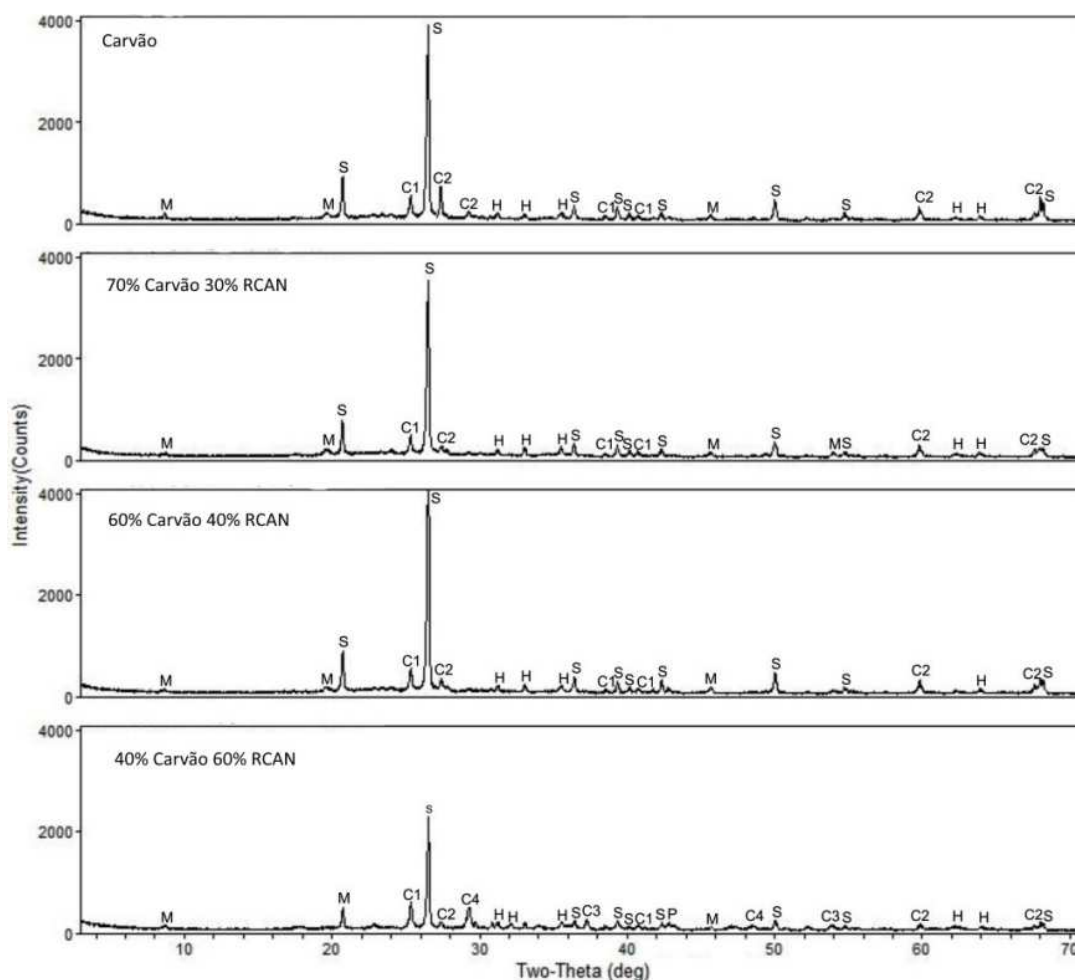
A Figura 5 exibe o difratograma de raios-X das cinzas geradas em diferentes misturas submetidas à co-combustão, assim como da combustão do carvão Candiota. Na análise dos difratogramas, apenas as cinzas da mistura 40% carvão e 60% RCAN (mistura utilizada com maior teor de biomassa para a análise de DRX),

apresentou algumas fases distintas que não estão presentes na cinza de combustão de carvão. Este resultado pode-se dizer que era esperado, pois o teor de cinzas na biomassa RCAN é de somente 1,60% em base como recebida contra 45,57% para o carvão utilizado. De qualquer maneira, destaca-se nesta cinza a presença de quartzo (SiO_2) como a fase predominante, seguida de hematita (Fe_2O_3) e anidrita (CaSO_4). Nas cinzas da mistura 40% carvão: 60% RCAN destaca-se ainda, a presença de óxido de cálcio (CaO) e de calcita (CaCO_3) como substâncias geradas a partir do elevado teor de Ca usualmente presente em cinzas de biomassa de madeira, assim como o aparecimento de MgO . A formação de calcita (CaCO_3) na cinza é, na sua maioria, formada em reações secundárias e terciárias acima de 700°C , (VASSILEV et al., 2013). Dessa forma, na co-combustão de carvão com biomassa, o aparecimento desta fase cristalina é justificável pela temperatura de operação em leito fluidizado em torno de 850°C .

Nas cinzas de combustão do carvão de Candiota utilizado neste trabalho deve-se ressaltar a presença de sulfato de cálcio (CaSO_4), que não é uma substância comum presente nas cinzas de combustão de carvão. O aluminossilicato presente foi a muscovita $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, que vem a ser uma substância importante quando se considera o uso da cinzas de carvão como um coproduto, por exemplo, na construção civil ou na síntese de zeólitas (CARDOSO et al., 2015).

De acordo com Ghiggi et al. (2012), cinzas com altos teores de Ca, Fe e S tendem a apresentar temperaturas de fluidez e viscosidade mais baixa. Uma vez verificando-se a existência de fases cristalinas baseadas na presença de Ca à medida que RCAN é adicionado na mistura de co-combustão, deve-se analisar a influência de tal adição na fusibilidade das cinzas. Quando são estudadas as cinzas da co-combustão, é importante verificar as mudanças na temperatura de fusão, pois as cinzas podem ficar depositadas no leito, causando aglomeração das mesmas, ou mesmo na superfície dos trocadores de calor, prejudicando a transferência de calor em unidades de geração de energia (METTANANT et al., 2009).

Figura 5 - Difratomogramas de raios-X das cinzas de combustão do carvão e da co-combustão de carvão Candiota e RCAN, sendo: S (SiO_2); H (Fe_2O_3); C1 (CaSO_4); C2 (CaSO_3); C3 (CaO); C4 (CaCO_3); M ($\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e P (MgO).



Os resultados apresentados da Tabela 4 fazem referência às temperaturas de amolecimento, deformação e fusibilidade das cinzas das amostras de carvão e RCAN nas proporções de 70%:30%, 60%:40% e 40%:60%, respectivamente. Verifica-se, nestes resultados, a influência na adição de biomassa na co-combustão quanto à diminuição das

temperaturas de amolecimento, deformação e fusibilidade, devido à presença de metais alcalinos nas cinzas. No entanto, os valores para estas temperaturas situam-se bem acima dos valores usualmente empregados em operações de combustores de leito fluidizado que se situam entre 850 e 900°C.

Tabela 4 - Temperatura de amolecimento, deformação e fusão das cinzas do carvão Candiota, da biomassa RCAN e das misturas.

Temperatura (°C)	Carvão	RCAN	Carvão : RCAN 70% : 30%	Carvão : RCAN 60% : 40%	Carvão : RCAN 40% : 60%
Amolecimento	1409	1457	1206	1328	1301
Deformação	1488	1470	1309	1409	1346
Fusão	1618	1518	1538	1560	1470

Segundo Sahu et al. (2014), verificou-se que a taxa de deposição de cinzas da co-combustão de carvão com resíduos de madeira tendem a ser semelhantes às taxas de deposição da utilização unicamente de carvão. Isto ocorre, pois estes resíduos tendem a apresentar baixos teores de metais alcalinos, especialmente Na e K. No entanto, de acordo com os mesmos autores, a deposição das cinzas na co-combustão a temperaturas acima de 1250°C podem ser consideráveis.

Dessa forma, através da análise das cinzas pode-se perceber que a utilização de RCAN em maior proporção na co-combustão com carvão, altera a composição das cinzas obtidas, destacando-se a presença de óxido de cálcio (CaO), calcita (CaCO_3) e ainda a muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). A presença destes compostos indica que é possível o uso das cinzas da co-combustão como um insumo para a utilização na construção civil, ou ainda, na síntese de materiais zeolíticos (CARDOSO et al., 2015).

5 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos no presente estudo conclui-se que o RCAN pode ser aproveitado para geração de energia térmica, uma vez que este resíduo apresenta altos teores de carbono elementar e de matéria volátil. Vale mencionar, o comportamento de maior temperatura de ignição do RCAN comparado ao carvão Candiota, com perdas de massa significativas entre temperaturas de 200 °C e 450 °C demonstrados através das análises de TGA.

O sistema de leito fluidizado em planta piloto foi testado com sucesso para a co-combustão do carvão Candiota com diferentes frações de massa do RCAN na forma "como recebida". Com base nos resultados, pode-se concluir que os desempenhos foram similares utilizando unicamente carvão ou utilizando misturas contendo quantidades acima de 38% de biomassa na composição de alimentação e operando com valores menores de excesso de ar. Ainda, a co-combustão do RCAN mostrou favorecer consideravelmente, a diminuição das concentrações do composto SO_2 (mais de 90% em massa) nos gases gerados no processo.

A utilização de RCAN em maior proporção na co-combustão, alterou a composição das cinzas obtidas, destacando-se a presença de óxido de

cálcio (CaO), calcita (CaCO_3) e óxido de magnésio (MgO). Além disto, observou-se a presença de quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), anidrita (CaSO_4) e sulfato de cálcio (CaSO_3) nas cinzas de todas as amostras analisadas. O aluminossilicato presente na cinza foi a muscovita $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, que é uma substância importante quando se considera o uso das cinzas de carvão como um coproduto, por exemplo, na construção civil ou na síntese de zeólitas.

O estudo das temperaturas de amolecimento, deformação e fusibilidade das cinzas mostrou que existe influência da adição de biomassa para a diminuição destas temperaturas. No entanto, as temperaturas ainda situaram-se bem acima dos valores empregados nos testes em leito fluidizado e ou que pudessem influenciar na formação de compostos poluentes como os compostos NOx.

Por fim, a co-combustão da biomassa residual da casca de Acácia Negra com carvão mineral de Candiota se mostrou viável para aplicação no processo de combustão em planta piloto de leito fluidizado borbulhante, motivando futuros estudos teóricos e experimentais envolvendo a aplicação desta metodologia no desenvolvimento de tecnologias mais limpas.

6 REFERÊNCIAS

- ABELHA, P. M. R. D. J. Emissões Gasosas Durante a Co-Combustão de Carvão com Resíduos. **Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia**, p. 253, 2005.
- AL-SHEMMERI, T. T.; YEDLA, R.; WARDLE, D. Thermal Characteristics of Various Biomass Fuels in a Small Scale Biomass Combustor. **Applied Thermal Engineering**, v. 85, p. 243–251, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7582** - Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. West Conshohocken, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5373** - Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4239** - Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods. West Conshohocken, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1131**- Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. West Conshohocken, 2008.

ARAÚJO, D. DE S. S. Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado. **Disertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa Faculdade de Ciências e Tecnologia**, p. 141, 2008.

CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**, v. 139, p. 59–67, 2015.

DUMORTIER, J. Co-firing in coal power plants and its impact on biomass feedstock availability. **Energy Policy**, v. 60, p. 396–405, 2013.

FENG, S. et al. Valorization of bark for chemicals and materials: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 560–578, 2013.

GOLDFARB, J. L.; CEYLAN, S. Second-generation sustainability: Application of the distributed activation energy model to the pyrolysis of locally sourced biomass–coal blends for use in co-firing scenarios. **Fuel**, v. 160, p. 297–308, 2015.

HUPA, M. Interaction of fuels in co-firing in FBC. **Fuel**, v. 84, n. 10, p. 1312–1319, 2005.

IDEIAS, P. M. C. Influência da matéria volátil na combustão de biomassa em leito fluidizado. **Universidade de Aveiro**, p. 111, 2008.

KHAN, A. A. et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21–50, 2009.

KUMAR, H.; MOHAPATRA, S. K.; SINGH, R. I. Study of a 30 MW bubbling fluidized bed combustor based on co-firing biomass and coal. **Sadhana** -

Academy Proceedings in Engineering Sciences, v. 40, n. 4, p. 1283–1299, 2015.

KUPRIANOV, V. I.; JANVIJITSAKUL, K.; PERMCHART, W. Co-firing of sugar cane bagasse with rice husk in a conical fluidized-bed combustor. **Fuel**, v. 85, n. 4, p. 434–442, 2006.

KUPRIANOV, V. I.; KAEWKLUM, R.; CHAKRITTHAKUL, S. Effects of operating conditions and fuel properties on emission performance and combustion efficiency of a swirling fluidized-bed combustor fired with a biomass fuel. **Energy**, v. 36, n. 4, p. 2038–2048, 2011.

METTANANT, V.; BASU, P.; BUTLER, J. Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 87, n. 5, p. 656–684, 2009.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass waste co-firing with coal applied to the Sines Thermal Power Plant in Portugal. **Fuel**, v. 132, p. 153–157, 2014.

PERES, R. S. et al. Modified tannin extracted from black wattle tree as an environmentally friendly antifouling pigment. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 506–514, 2015.

REICHEL, D.; KLINGER, M.; KRZACK, S.; MEYER, B. Effect of ash components on devolatilization behavior of coal in comparison with biomass - Product yields, composition, and heating values. **Fuel**, v. 114, p. 64–70, 2013.

RUHUL KABIR, M.; KUMAR, A. Comparison of the energy and environmental performances of nine biomass/coal co-firing pathways. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 394–405, 2012.

SAHU, S. G.; CHAKRABORTY, N.; SARKAR, P. Coal-biomass co-combustion: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 575–586, 2014.

SMIT, H. C.; MEINCKEN, M. Time/temperature combustion profiles of various wood-based biofuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 317–323, 2012.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; VASSILEVA, C. G. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. **Fuel**, v. 117, p. 152–183, 2013.